



Dissertação de Mestrado

***AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ULTRASSOM NO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE FASES EM ÁGUA
PRODUZIDA E EM EMULSÕES SINTÉTICAS DO TIPO O/A***

Renata Peterle Ronchi

PPGEN

São Mateus, ES – Brasil

2014

***AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ULTRASSOM NO PROCESSO DE
SEPARAÇÃO DE FASES EM ÁGUA PRODUZIDA E EM EMULSÕES
SINTÉTICAS DO TIPO O/A***

Por

RENATA PETERLE RONCHI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, **Área de Petróleo e Gás**, da Universidade Federal do Espírito Santo (ES), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM ENERGIA.

São Mateus, ES – Brasil

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

R769a Ronchi, Renata Peterle, 1991-
Avaliação da eficiência do ultrassom no processo de
separação de fases em água produzida e em emulsões sintéticas
do tipo O/A / Renata Peterle Ronchi. – 2014.
168 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Coorientador: Breno Nonato de Melo.

Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Ultrassom. 2. Petróleo. 3. Emulsões. 4. Água produzida. I.
Santos, Maria de Fátima Pereira dos. II. Melo, Breno Nonato de.
III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

Universidade Federal do Espírito Santo
Centro Universitário Norte do Espírito Santo
Programa de Pós-Graduação em Energia

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

***AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ULTRASSOM NO PROCESSO DE
SEPARAÇÃO DE FASES EM ÁGUA PRODUZIDA E EM EMULSÕES
SINTÉTICAS DO TIPO O/A***

Elaborada por

RENATA PETERLE RONCHI

Como requisito parcial para a obtenção do título de

Mestre em Energia

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Pereira dos Santos – Orientadora (UFES-ES)

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFES-ES)

Prof. Dr. Breno Nonato de Melo – Co-orientador (UFES-ES)

São Mateus, 20 de Fevereiro de 2014

“Mas Ele me disse: Basta-te a minha graça, porque é na fraqueza que se revela totalmente a minha força. Portanto, prefiro gloriar-me das minhas fraquezas, para que habite em mim a força de Cristo.”

Segunda Carta de São Paulo aos Coríntios 12, 9.

AGRADECIMENTOS

À **Deus pai** pelo dom da vida, à **Deus filho** pela amizade e ensinamentos, e ao **Deus Espírito Santo** pela ciência e sabedoria, concedidas para a conclusão deste mestrado. A **Maria**, Mãe de Deus, que me concedeu suas inúmeras virtudes como a capacitação para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, **Sergio e Zildete**, e a minha irmã **Juliana** por todo auxílio, pelo amor, carinho, dedicação e incentivo empregados durante toda a minha vida, em especial, por mais uma oportunidade que me concederam para a realização desta especialização.

Ao meu namorado e companheiro **Guilherme** pelo imenso amor, carinho e dedicação em todos os momentos, uma grande benção de Deus em minha vida.

A minha professora Orientadora Dr.^a **Maria de Fátima Pereira dos Santos**, que além de todo conhecimento repassado, tornou-se para mim uma grande amiga, que manifestou para comigo sempre muita paciência, solicitude e carinho. É uma pessoa que admiro muito e que contribuiu enormemente para todas as minhas escolhas profissionais. Muito obrigada por ter acreditado em mim, e incentivado quando não tinha mais forças.

A amiga Dr.(a) **Maristela Araújo Vicente**, por toda confiança, pelos momentos de descontração, por todos os aprendizados e pelo imenso auxílio na correção da dissertação.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** por ter confiado em mim, recebendo-me em seu laboratório para a realização dos experimentos, pelo conhecimento repassado nas conversas, pelo enorme acolhimento, pela disposição em sempre ajudar, e por ampliar minha visão diante das coisas que

estavam sendo realizadas. Obrigada pelo apoio e a oportunidade de compartilhar momentos tão especiais com toda a sua equipe.

Agradeço a toda equipe do Professor **Érico**, residentes em Santa Maria – RS, e integrantes do **LAQIA** e do **CEPETRO**, em especial, ao **Lucas, Angélica, Letícia e Matheus Pedrotti**, pelo apoio na realização dos experimentos, sempre dispostos a ajudar no que fosse preciso, e também a **Gabrielle, Michele, Rochele, Sandra, Cristiano, Juciane, Natália, Matheus, Aline, Camila e Gabriel**, que foram ótimas companhias durante todo o tempo que estive lá, sendo bons amigos e muito acolhedores sempre.

As Professoras, **Juliana e Paola**, e os Professores **Edson, Neri, César, Fábio e Valderi** de Santa Maria, que são profissionais admiráveis, que não somente em palavras, mas em gestos me ensinaram muito. Obrigada pelo acolhimento, amizade e dedicação.

Ao professor Dr. **Breno Nonato de Melo**, pela co-orientação no trabalho, fornecendo artigos, opiniões, e também dividindo alegria e descontração conosco, além de trazer sua grande contribuição para a banca desta dissertação.

Aos amigos do Mestrado, e companheiros de orientação **Rodrigo, Felipe e John** que foram muito gentis comigo sempre, me auxiliaram bastante no encerramento dos trabalhos, dividindo tarefas, e me apoiando sempre que precisei.

Agradeço aos **amigos da igreja, a Mayara minha companheira de moradia, e as irmãs do mosteiro da Virgem de Guadalupe**, que foram meus irmãos nesta estadia em São Mateus, sempre me amparando quando minha família não estava por perto.

Agradeço a **Cristina Sad** pela amizade, e contribuição no trabalho, e ao **LabPetro**, em especial pelo fornecimento de amostras e viabilizando o envio delas para Santa Maria – RS.

*A todos os professores da universidade, por agregarem conhecimento durante minha trajetória, permitindo-me a conclusão do curso, em especial a Professora Dr.^a **Taísa**, que me auxiliou bastante na parte de planejamento de experimentos.*

*A **Petrobras**, na pessoa da **Shyrle** e do **Olegário**, pelo fornecimento das amostras de água de produção.*

*A **Capes** e a **Fapes** que auxiliaram financeiramente na execução do trabalho.*

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

*Agradeço infinitamente a **Deus** por mais uma vitória alcançada.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xx
RESUMO.....	xx
ii	
ABSTRACT.....	xxi
ii	
1.	
INTRODUÇÃO.....	2
4	
2.	
OBJETIVOS.....	2
7	
2.1 OBJETIVO	GERAL
.....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E MUNDIAL.....	29
3.2 ORIGEM E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO.....	30

3.3	ÁGUA DE FORMAÇÃO E ÁGUA PRODUZIDA.....	31
3.4	EMULSÕES.....	38
3.4.1	Classificações das Emulsões.....	39
3.4.2	Estabilização e Desestabilização das Emulsões.....	40
3.4.2.1	<i>Fenômenos Fluido-mecânicos.....</i>	41
3.4.2.2	<i>Fenômenos de Formulação e Composição.....</i>	43
3.4.2.2.1	<i>Tensão Interfacial.....</i>	43
3.4.2.2.2	<i>Viscosidade da Emulsão em Função da Viscosidade da Fase Contínua e da Fase Dispersa.....</i>	44
3.4.2.2.3	<i>Conteúdo da Fase Dispersa.....</i>	46
3.4.2.2.4	<i>Emulsificantes.....</i>	47
3.4.2.2.5	<i>Partículas Coloidais.....</i>	50
3.4.2.2.6	<i>Temperatura.....</i>	51
3.4.2.2.7	<i>pH.....</i>	51
3.4.2.2.8	<i>Envelhecimento.....</i>	52
3.4.2.2.9	<i>Salinidade da Água.....</i>	53
3.4.3	Mecanismos de Estabilização das Emulsões.....	53
3.4.4	Mecanismos de Desestabilização das Emulsões.....	56
3.5	TRATAMENTO E LEGISLAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA NO CENÁRIO NACIONAL E MUNDIAL.....	57
3.6	ULTRASSOM.....	66
3.6.1	Propriedades do Ultrassom.....	67
3.6.1.1	<i>Pressão Acústica.....</i>	67
3.6.1.2	<i>Coeficiente de Atenuação.....</i>	67
3.6.1.3	<i>Intensidade.....</i>	68
3.6.1.4	<i>Impedância Acústica.....</i>	68
3.6.1.5	<i>Velocidade de Propagação do Som.....</i>	69
3.6.2	Fenômenos Envolvidos na Aplicação do Ultrassom.....	70
3.6.2.1	<i>Cavitação Acústica.....</i>	70
3.6.2.2	<i>Ondas Estacionárias.....</i>	74
3.6.3	Geração de Ultrassom.....	76
3.6.4	Equipamentos de Ultrassom.....	77
3.6.5	Aplicações do Ultrassom na Indústria do Petróleo.....	78

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
4.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO E DE PETRÓLEO DOS CAMPOS A E B.....	Erro! Indicador não definido.
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE PRODUÇÃO	Erro! Indicador não definido.
4.2.1 Determinação dos Halogênios e Sulfato por Cromatografia de Íons.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.2 Determinação dos Sólidos Totais.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.3 Determinação da Densidade.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.4 Determinação dos Metais e Enxofre por ICP-OES.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.5 Determinação do pH.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.6 Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG).....	Erro! Indicador não definido.
4.3 EMULSÕES SINTÉTICAS: PREPARO DA FASE CONTÍNUA, PELO ESTUDO DO pH, DA CONCENTRAÇÃO E DA PRESENÇA OU NÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS.....	Erro! Indicador não definido.
4.4 EMULSÕES SINTÉTICAS: PREPARO DA FASE DISPERSA.....	Erro! Indicador não definido.
4.5 SÍNTESE DAS EMULSÕES DO TIPO O/A.....	Erro! Indicador não definido.
4.5.1 Determinação da Distribuição do Tamanho de Gota.....	Erro! Indicador não definido.
4.6 BANHOS DE ULTRASSOM E AS CONDIÇÕES DOS TESTES.....	Erro! Indicador não definido.

4.7 TESTES**COM**

ULTRASSOM.....Erro! Indicador não definido.

4.7.1 Testes com Ultrassom para o Estudo de Tempos Menores de Exposição.....Erro! Indicador não definido.

4.7.2 Testes com Ultrassom para o Estudo das Emulsões 2% (m/m) de Óleo e 1% (m/m) de Óleo com Sílica.....Erro! Indicador não definido.

4.7.3 Testes com Ultrassom para o Estudo de Anéis de Outros Materiais.....Erro! Indicador não definido.

4.7.4 Testes com Ultrassom para o Estudo das Águas de Produção do Campo A.....Erro! Indicador não definido.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....82

5.1 INFORMAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE PRODUÇÃO E DOS PETRÓLEOS DOS CAMPOS A E B.....Erro! Indicador não definido.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO DOS CAMPOS A E B.....Erro! Indicador não definido.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DOS CAMPOS A E B.....Erro! Indicador não definido.

5.4 PREPARO DA FASE DISPERSA – PETRÓLEO: ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO.....Erro! Indicador não definido.

5.5 PREPARO DA FASE CONTÍNUA – SOLUÇÃO SALINA: ESTUDO DOS EFEITOS DE pH E PRESENÇA OU NÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS.....Erro! Indicador não definido.

5.6 RESULTADOS DA SÍNTESE DAS EMULSÕES DO TIPO O/A.....Erro! Indicador não definido.

5.7 APLICAÇÃO DO ULTRASSOM PARA A SEPARAÇÃO DAS FASES NAS EMULSÕES SINTÉTICAS DO TIPO O/A.....Erro! Indicador não definido.

5.7.1 Resultados dos Testes com Ultrassom para o Estudo de Tempos Menores de Exposição.....Erro! Indicador não definido.

5.7.2 Resultados dos Testes com Ultrassom para o Estudo das Emulsões 2% (m/m) de Óleo e 1% (m/m) de Óleo com Sílica.....Erro! Indicador não definido.

5.7.3 Resultados dos Testes com Ultrassom para o Estudo de Anéis de Outros Materiais.....Erro! Indicador não definido.

5.7.4 Resultados dos Testes com Ultrassom para o Estudo das Águas de Produção do Campo A.....Erro! Indicador não definido.

6. CONCLUSÕES.....83

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perfil de um poço genérico.....	36
Figura 2: Estado dos Asfaltenos no Petróleo.....	49
Figura 3: Típica pressão de separação isotérmica mostrando um máximo (A) e uma mínimo (B); o filme é instável entre os pontos A e B.....	55
Figura 4: Processos de membrana para diferentes intervalos de tamanhos de poros.....	63
Figura 5: Esquema representando o fenômeno de cavitação.....	71

Figura 6: Onda estacionária.....74

Figura 7: Sistema utilizado para a filtração dos sólidos presentes nas amostras de água de produção do campo A.....Erro! Indicador não definido.

Figura 8: Espectrofotômetro UV/Vis para as análises de TOG.....Erro! Indicador não definido.

Figura 9: Frascos de 10 mL, nos quais as amostras de água de produção foram coletadas para a realização das análises de TOG.....Erro! Indicador não definido.

Figura 10: Frascos para análise de TOG; a) frasco com uma alíquota de água de produção; b) frasco com água de produção na parte superior e clorofórmio na parte inferior; c) frasco com clorofórmio mais hidrocarbonetos.....Erro! Indicador não definido.

Figura 11: Agitador mecânico Polytron (PT 3100 D, Kinematic AG, Littau-Lucerne, Suíça), para a produção das emulsões do tipo óleo em água.....Erro! Indicador não definido.

Figura 12: Principais etapas do procedimento de síntese das emulsões: 1% (m/m) de óleo sem adição de ácido, base ou sílica, da emulsão 1% (m/m) de óleo com sílica 70-230 mesh (Vetec), e da emulsão 2% (m/m) de óleo sem adição de ácido, base ou sílica.....Erro! Indicador não definido.

Figura 13: Analisador de partícula Mastersizer 2000, e o acessório para a introdução da amostras Hydro 2000S, ambos da Malvern Instruments.....Erro! Indicador não definido.

Figura 14: Banhos de ultrassom empregados nos testes. A esquerda tem-se o banho Transonic TI-H 5 que operou nas frequências de 25 e 45 kHz, e a direita tem-se o banho Transonic TI-H 10 que operou nas frequências de 35 e 130 kHz, ambos da marca Elma Ultrasonic.....Erro! Indicador não definido.

Figura 15: Tubos de BSW no suporte apropriado, preenchidos com emulsão e na presença de anéis de Raschig.....Erro! Indicador não definido.

Figura 16: Sistema para os testes com o banho de ultrassom (frequência 25/45 kHz) a temperatura de 25 °C).....Erro! Indicador não definido.

Figura 17: Sistema de realização dos testes com o banho de ultrassom (frequência 25/45 kHz) à direita e o controlador dos experimentos ("branco") à esquerda, a temperatura de 60 °C.....Erro! Indicador não definido.

Figura 18: Fluxograma dos testes com os banhos de ultrassom para o estudo de tempos menores de exposição.....Erro! Indicador não definido.

Figura 19: Fluxograma dos testes com os banhos de ultrassom para o estudo das emulsões 2% (m/m) de óleo e 1% (m/m) de óleo com sílica 70-230 mesh (Vetec).....Erro! Indicador não definido.

Figura 20: Anéis utilizados nos testes de ultrassom: a) de PVC azul, b) de PVC branco.....Erro! Indicador não definido.

Figura 21: Anéis utilizados nos testes de ultrassom: a) de aço ($d = 5\text{mm}$), b) de teflon.....Erro! Indicador não definido.

Figura 22: Anéis utilizados nos testes de ultrassom: a) de cobre, b) de aço ($d = 1\text{ mm}$), c) de polipropileno.....Erro! Indicador não definido.

Figura 23: Fluxograma dos testes com os banhos de ultrassom para o estudo dos anéis de diferentes materiais e dimensões. ($d =$ diâmetro, em milímetros).....Erro! Indicador não definido.

Figura 24: Fluxograma dos testes com os banhos de ultrassom para o estudo das águas de produção do campo A, utilizando as melhores condições selecionadas para os testes.....Erro! Indicador não definido.

Figura 25: Amostras de água de produção utilizadas nesse estudo. a) campo de produção A e b) campo de produção B.....Erro! Indicador não definido.

Figura 26: Aspecto da emulsão 1 % (m/m) de óleo, após a produção.....Erro! Indicador não definido.

Figura 27: Gráficos de distribuição de tamanho de gotas (DTG) A) logo após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, $D_{0,5} = 11,1\text{ }\mu\text{m}$; B) 2 horas após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, $D_{0,5} = 10,2\text{ }\mu\text{m}$. C) logo após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo ácida, $D_{0,5} = 14,8\text{ }\mu\text{m}$; D) 2 horas após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, ácida, $D_{0,5} = 22,0\text{ }\mu\text{m}$.
.....Erro! Indicador não definido.

Figura 28: Gráficos de distribuição de tamanho de gotas (DTG), E) logo após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, básica, $D_{0,5} = 8,8 \mu\text{m}$; F) 2 horas após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, básica, $D_{0,5} = 13,0 \mu\text{m}$; G) logo após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, com sílica $D_{0,5} = 18,7 \mu\text{m}$; H) 2 horas após a produção da emulsão 1% (m/m) de óleo, com sílica, $D_{0,5} = 17,0 \mu\text{m}$Erro! Indicador não definido.

Figura 29: Gráficos de distribuição de tamanho de gotas (DTG), da emulsão 2% (m/m) de óleo, I) logo após a produção da emulsão, $D_{0,5} = 13,2 \mu\text{m}$; J) 2 horas após a produção, $D_{0,5} = 11,7 \mu\text{m}$.
.....Erro! Indicador não definido.

Figura 30: Alíquotas dos testes à 60 °C, com anéis de Raschig e na frequência de 45 kHz, para a determinação do TOG, sendo que os frascos da esquerda correspondem aos tubos de controle e os frascos da direita correspondem aos tubos de teste. a) coletas imediatamente após o término dos testes; b) adição de clorofórmio para a extração do óleo e c) extração finalizada, pronta para análise no espectrofotômetro. UV/Vis.....Erro! Indicador não definido.

Figura 31: Resíduos versus valores dos ensaios.....Erro! Indicador não definido.

Figura 32: Distribuição dos Resíduos em torno da reta que indica normalidade.....Err
o! Indicador não definido.

Figura 33: Gráfico da influência do tempo de exposição ao US na redução do valor do TOG.....Erro!
Indicador não definido.

Figura 34: Resíduos versus valores dos ensaios.....Erro! Indicador não definido.

Figura 35: Distribuição dos Resíduos em torno da reta que indica normalidade.....Err
o! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção de energia primária em porcentagem.....**29**

Tabela 2: Faixas de concentração dos principais constituintes da águas produzida.....**33**

Tabela 3: Qualificação de águas de diferentes fontes.....**35**

Tabela 4: Quantidades limites de óleo nas águas de produção de diversos países.....65

Tabela 5: Importantes propriedades acústicas dos materiais utilizados no trabalho.....69

Tabela 6: Classificação de petróleos segundo a densidade.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 7: Comprimentos de onda escolhidos para a determinação dos elementos presentes nas águas de produção dos campos A e B.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 8: Concentrações dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂, do óleo, do ácido, da base, da sílica, nas emulsões sintetizadas para a caracterização quanto ao TOG, pH, densidade e DTG.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 9: Matriz de planejamento de experimentos com duas variáveis de dois níveis (temperatura, e presença ou não de anéis) e uma variável de três níveis (frequência).....Erro! Indicador não definido.

Tabela 10: Concentrações dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂, e do óleo nas emulsões 1% (m/m) de óleo, sintetizadas para a realização dos testes com ultrassom, nas temperaturas de 25 e 60 °C, nas frequências de 25, 35, 45 e 130 kHz, no tempo de 20 minutos, com e sem anéis de Raschig.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 11: Matriz de planejamento de experimentos com duas variáveis de três níveis (tempo e frequência).....Erro! Indicador não definido.

Tabela 12: Concentração dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e do óleo, nas emulsões 1% (m/m) de óleo, sintetizadas para a realização dos testes com ultrassom, na temperatura de 60 °C, nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, nas frequências de 35,45 e 130 kHz, com anéis de Raschig.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 13: Concentrações dos sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂, e do óleo, nas emulsões 2% (m/m) de óleo sem adição de ácido, base ou sílica, e a emulsão 1% (m/m) de óleo com sílica, sintetizadas para a realização dos testes com ultrassom, na temperatura de 60 °C, no tempo de 20 minutos, nas frequências de 35,45 e 130 kHz, e com anéis de Raschig.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 14: Concentrações dos Sais NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e do óleo, nas emulsões 1% (m/m) de óleo, sintetizadas para realização dos testes com ultrassom, na temperatura de 60 °C, no tempo de 20 minutos, nas frequências de 35,45 e 130 kHz, e com anéis de diferentes materiais.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 15: Características físico-químicas das amostras dos petróleos dos campos A e B, n ≥ 2.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 16: Resultados das análises de caracterização das águas de produção dos campos A e B, n=2.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 17: Resultados da Caracterização das emulsões, n = 2.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 18: Resultados dos testes de ultrassom sem anéis de Raschig, a 25 e 60 °C, n = 2.....Erro!
Indicador não definido.

Tabela 19: Resultados dos testes de ultrassom com anéis de Raschig, a 25 e 60 °C, n = 2.....Erro!
Indicador não definido.

Tabela 20: Análise de Variância.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 21: Valores dos parâmetros para o modelo linear.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 22: Análise de Variância para o estudo de tempos menores de exposição.....Err
o! Indicador não definido.

Tabela 23: Valores dos parâmetros para o modelo linear.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 24: Resultados dos testes de ultrassom com anéis de Rasching, a 60 °C, nas frequências de 35, 45 e 130 kHz, na emulsão 1% (m/m) de óleo com sílica e na emulsão 2% (m/m) de óleo sem a adição de nenhum outro composto, n = 2.....Err
o! Indicador não definido.

Tabela 25: Resultados dos testes de ultrassom com anéis de outros materiais, a 60 °C, nas frequências de 35, 45 e 130 kHz, na emulsão 1% (m/m) de óleo sem a adição de nenhum composto, n = 2.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 26: Resultados dos testes de ultrassom com anéis de outros materiais, a 60 °C, nas frequências de 35, 45 e 130 kHz, na emulsão 1% (m/m) de óleo sem a adição de nenhum composto, n = 2.....Erro! Indicador não definido.

Tabela 27: Resultados de redução percentual do TOG para as amostras de águas de produção do campo A, em tubos com anéis de Raschig, a 60 °C, nas frequências de 35, 45 e 130 kHz, n = 2.....Erro! Indicador não definido.

LISTA DE ABREVIATURAS

API – do inglês, *American Petroleum Institute*

ASTM – do inglês, *American Society for Testing and Materials*

DTG – Distribuição de Tamanho de Gota

TOG – Teor de Óleos de Graxas

US – Ultrassom

BSW – do inglês, *Basic Sediment and Water*

PVC – Poli(cloreto de vinila), do inglês, *polyvinyl chloride*

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HLB – Balanço hidrofílico – lipofílico, do inglês, *Hydrophilic – Lipophilic Balance*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

SST – Sólidos Solúveis Totais

COT – Carbono Orgânico Total

EPA – do inglês, *Environmental Protection Agency*

DAF – Flotação por Ar Dissolvido, do inglês, *Dissolved Air Flotation*

SBR – do inglês, *Sequencing Batch Reactor*

PSM – Processos de Separação por Membrana

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MMA – Metacrilato de Metila

DVB – Divinilbenzeno

URS – Unidades de Remoção de Sulfato

MPPE – do inglês, *Macro Porous Polymer Extraction*

TORR – do inglês, *Total Oil Remediation and Recovery*

RPA – do inglês, *Reusable Petroleum Adsorbent*

IC – Cromatografia de Íons, do inglês, *Ionic Chromatography*

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

ANOVA – Análise de Variância, do inglês, *Analysis of Variance*

D_{0,1} – Diâmetro que corta a distribuição do tamanho das gotas em 10 % do volume total

D_{0,5} – Diâmetro da mediana

D_{0,9} – Diâmetro que corta a distribuição do tamanho das gotas em 90 % do volume total

D_{3,2} – Diâmetro médio superficial, do inglês, *surface weighted mean*

D_{4,3} – Diâmetro médio volumétrico, do inglês, *volume weighted mean*

CEPETRO – Centro de Estudos em Petróleo

UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

RESUMO

Um grande problema das indústrias petrolíferas está relacionado ao desenvolvimento de tecnologias eficazes para o tratamento da água produzida proveniente da etapa de processamento primário, apresentando-se como emulsões estáveis do tipo óleo/água. Este estudo descreve uma metodologia de síntese de emulsões do tipo óleo em água, e aplica testes com ultrassom, para avaliar a capacidade desta técnica em propor uma separação de fases e consequente redução do Teor de Óleos e Graxas (TOG). Dentre o estudo de síntese de emulsões, a emulsão mais estável constituiu em 1% (m/m) de óleo, sem adição de ácido, base ou sílica. Neste contexto, empregou-se essa emulsão nos testes que foram desenvolvidos com banhos de ultrassom de 25, 35, 45 e 130 kHz, nas temperaturas de 25 e 60 °C, no tempo de exposição de 20 minutos

e ainda com avaliação da presença ou não de anéis de Raschig. O estudo evidenciou que a técnica de ultrassom aplicada na emulsão sintética apresentou-se como promissora, retirando cerca de 70% do óleo presente na água, nas frequências de 35, 45 e 130 kHz, na temperatura de 60 °C e na presença de anéis de Raschig. Essas condições, que apresentaram os melhores resultados, foram selecionadas, também, para o estudo das águas de produção do campo A, de tempos menores de exposição ao ultrassom, em emulsões sintéticas mais concentradas e com partículas coloidais e de anéis de outros materiais que não o vidro (cobre, PVC, PTFE, aço e polipropileno). Os resultados indicaram que os testes podem ser otimizados para um tempo de exposição de 15 minutos, além disso, a presença de anéis de materiais mais densos, como o cobre e o aço, intensificou a separação das fases, alcançando valores de até 80% de redução do TOG. Para as outras emulsões sintéticas e as águas de produção os resultados de redução no valor do TOG foram menores do que para a emulsão 1% (m/m) de óleo, sem adição de ácido, base ou sílica. Concluiu-se então que o método desenvolvido, em escala laboratorial, foi eficiente para a separação das fases e além de ser um processo físico de separação, simples, de baixo tempo de residência e sem a adição de produtos químicos.

ABSTRACT

A major problem in the petroleum industries is related to the development of effective technologies for the wastewater treatment derived from the primary processing stage, which presents stable emulsions of oil in water (O/W). A methodology for the synthesis of O/W emulsions is tried. It runs a few tests with ultrasound equipment in order to evaluate the ability of this technique in phase separation and the reduction in the content of Oils and Grease (TOG). The most stable emulsion obtained was the 1% (w/w) O/W emulsion, without any addition of compounds. That emulsion was then employed in the tests developed with ultrasonic equipment with frequencies of 25, 35, 45 and 130 kHz at temperatures of 25 and 60 °C. The 20-minute exposure time and presence or absence of Raschig rings were assessed too. The use of ultrasound applied in synthetic emulsion appeared as a promising technique. It could remove about 70% of the

oil content in the oil by applying frequencies of 35, 45 and 130 kHz at 60 °C with Raschig rings. The conditions of the best results were also selected for the study of produced water derived from the field A, but this time with shorter exposure time to ultrasound with more concentrated synthetic emulsions and colloidal particles, utilizing further materials like copper, PVC®, PTFE®, steel and polypropylene. Good results were obtained for 15-minute exposure time to ultrasound and denser materials such as copper and steel. TOG could reach values of up to 80% of reduction. The results for the other synthetic emulsions and produced water were worse than the 1 % (w/w) O/W emulsion, without acid, base or silica. Therefore, one can conclude this as an efficient laboratory method for oil/water phase separation and still fits a simple physical separation process with low cost, low dwell time and no need of chemical products.

1. INTRODUÇÃO

Durante a vida de um poço de petróleo, ocorre a produção de água concomitantemente ao petróleo^{1,2}. A água que invariavelmente ocorre é conhecida como água de formação³. Em poços de exploração recente ou que apresentam quantidades consideráveis de óleo, a movimentação dos fluidos até a superfície ocorre naturalmente e a quantidade de água produzida, corresponderá diretamente às propriedades da rocha reservatório e dos fluidos nela contidos. Na produção de petróleo, também é comum o aparecimento de água proveniente do aquífero localizado numa zona inferior à da formação produtora, ou então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água^{4,5}.

Em geral, um campo de petróleo novo produz pouca água, em torno de 5 a 15% do petróleo⁶. Entretanto, Segundo Thomas (2004)⁷, a quantidade de água produzida associada com o óleo pode alcançar entre 50% e 100% (em volume) ao fim da vida econômica dos poços.

Os constituintes químicos da água produzida variam para cada formação e para cada poço. Além de uma quantidade significativa de partículas de óleo em suspensão, Fonseca (1999)⁸ e Ayres e Parker (2001)⁹ afirmam que, geralmente, a água produzida contém uma variedade considerável de poluentes orgânicos tóxicos, metais pesados, além de quantidades exorbitantes de sais inorgânicos.

Desta forma, a água produzida, se descartada no ambiente seja em mar ou em terra, pode ocasionar inúmeros impactos, tais como: a contaminação da fauna e da flora, com a eventual mortandade de animais; o comprometimento da qualidade de produtos alimentícios derivados dos mesmos; o impacto visual negativo e a perda temporária do uso de áreas com atividades econômicas.

Outro aspecto relevante é a crescente restrição imposta pela legislação ambiental, quanto ao descarte e reinjeção deste efluente. Na superfície, a água é separada do óleo e tratada para que atinja um baixo teor residual de óleo, o suficiente para não causar impacto ao meio ambiente¹.

Para que a água produzida possa ser descartada em corpos receptores ou ser utilizada na reinjeção em poços de petróleo, é necessário o seu tratamento prévio para enquadrá-la na legislação vigente. A Resolução CONAMA 357/2005¹⁰ estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas (TOG) na água produzida é de até 20 mg/dm³. Especificamente, para descarte em plataformas *off-shore*, aplica-se a Resolução CONAMA 393/2007¹¹ que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas (TOG) de até 29 mg/dm³ com valor máximo diário de 42 mg/dm³. Por outro lado, não vinculado a legislação acima, esta água será utilizada para reinjeção em poços de petróleo, se possuir no máximo 5 mg/dm³ de óleos e graxas.

A análise do TOG deve ser determinada pelo método gravimétrico e em horário padronizado pelo menos uma vez por dia. O tratamento da água produzida, feito no convés das unidades de produção, implica no uso de vasos de grande volume e peso em uma área em que a disponibilidade de espaço é crítica, principalmente com o crescente aumento da capacidade de produção por unidade, aumentando ainda mais a necessidade da realização de atividades com menor grau de impacto ambiental. As maiores restrições ambientais fazem com que essa água seja uma grande preocupação para a indústria do petróleo, pois a água produzida pode contaminar tanto a superfície como os recursos hídricos subterrâneos^{12,13,14}.

As plantas de tratamento de água produzida em instalações terrestres utilizam equipamentos de separação óleo-água baseados no princípio da flotação. Os flotadores apresentam alta eficiência de separação, principalmente os que operam a ar dissolvido. Possuem, entretanto, baixa capacidade de tratamento por área instalada, da ordem de 10 (m³/h)/m², ou seja, cada metro quadrado de equipamento instalado é capaz de tratar apenas 10 m³/h de efluente. Em instalações *offshore*, o uso de equipamentos deste porte é inviável, devido à falta de espaço¹⁴. Além disso, o crescente volume de água produzida em função do amadurecimento dos poços aumenta a demanda de capacidade de processamento das plantas¹⁵. Surge, então, a necessidade de desenvolvimento de equipamentos que associem alta eficiência, grande capacidade de tratamento e que ocupem, sobretudo, pequena área.

Neste contexto, processos baseados na tecnologia das ondas ultrassônicas vêm sendo estudados como alternativas para solução de problemas relacionados à produção, no que diz respeito aos processos de armazenagem, transporte e em especial na desemulsificação de emulsões, ou ainda com possíveis aplicações ambientais¹².

A tecnologia que engloba o uso de ondas ultrassônicas é recente e tem demonstrado ser promissora no tratamento de emulsões de petróleo. O emprego do ultrassom pode auxiliar a separação das fases com base em dois fenômenos principais: (i) concentração de gotículas da fase dispersa em certos pontos, devido as ondas estacionárias, aumentando a probabilidade de coalescência, e (ii) a movimentação das gotículas, enfraquecendo as forças de superfície repulsivas entre gotículas, também aumentando a probabilidade de coalescência. Esta técnica é aplicável às correntes em que a fase contínua pode ser tanto o óleo como a água, podendo ser usada para desidratação de petróleo e aplicações para ajuste de TOG da água produzida¹⁶⁻²¹.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Propor um modelo de síntese de emulsões do tipo óleo em água, baseado em um estudo teórico dos parâmetros de estabilização e avaliar a eficiência da técnica de ultrassom na separação das fases.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I) Sintetizar uma emulsão do tipo óleo em água utilizando uma metodologia definida pelos parâmetros de estabilização de emulsões, tais como: viscosidade e quantidade das fases contínua e dispersa, salinidade e pH da fase contínua, emulsificantes, diâmetro de gota, envelhecimento e temperatura; e nas características encontradas em águas oleosas reais de poços de produção do Norte do Estado do Espírito Santo.
- II) Investigar o uso do ultrassom na separação das fases, visando, principalmente, a redução do teor de óleo na emulsão sintética e na água real, utilizando as frequências de 25, 35, 45 e 130 kHz, as temperaturas de 25 e 60 °C, o tempo de 20 minutos e a presença ou não de anéis de Raschig.
- III) Selecionar as melhores condições dos testes de ultrassom, para estudar tempos menores de exposição ao US, diferentes emulsões sintéticas, e anéis de outros materiais (PVC, PTFE, polipropileno, aço e cobre).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição da importância dos hidrocarbonetos na matriz energética mundial e brasileira, justificando o estudo do aperfeiçoamento de processos que os envolvam. Serão também discutidos os aspectos relacionados ao petróleo e a água produzida, suas composições e origens. Além disso, serão abordados aspectos inerentes à formação das emulsões de óleo em água, e as propriedades que influenciam nos mecanismos de estabilização e desestabilização das mesmas.

Em seguida, serão relatados os métodos empregados para o tratamento da água produzida, no Brasil e no mundo, e com mais ênfase, as particularidades da técnica desenvolvida no presente trabalho, que constitui a técnica de ultrassom, seus fundamentos e aplicações no processo de separação de fases.

3.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E MUNDIAL

O principal insumo energético usado pela indústria no mundo é o petróleo. De acordo com a Agência Internacional de Energia, cerca de 81 % da energia no mundo vêm de fontes fósseis, como petróleo, carvão mineral e gás natural²².

No Brasil, os combustíveis respondem por 54% da matriz energética (Tabela 1). O petróleo e os demais combustíveis fósseis continuarão a dominar a matriz energética pelo menos nos próximos 50 ou 60 anos²³.

Tabela 1: Produção de energia primária em porcentagem.

FONTES	2009	2010	2011	2012
NÃO RENOVÁVEL	53,3	52,6	54,3	54,0
<i>Petróleo</i>	42,0	42,1	42,5	41,6
<i>Gás Natural</i>	8,7	9,0	9,3	9,9
<i>Carvão Vapor</i>	0,8	0,8	0,8	1,0
<i>Carvão Metalúrgico</i>	0,1	0,0	0,0	0,0
<i>Urânio</i>	1,7	0,7	1,6	1,5
RENOVÁVEL	46,7	47,4	45,7	48,0
<i>Energia Hidráulica</i>	14,0	13,7	14,4	13,9
<i>Lenha</i>	10,2	10,3	10,1	10,0
<i>Produtos da Cana-de-Açúcar</i>	18,6	19,3	16,9	17,5
<i>Outros Renováveis</i>	3,9	4,1	4,4	4,6
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: Balanço Energético Nacional, 2013.²² (Modificada)

As projeções para 2030 indicam que, no mundo, a demanda por energia atendida por combustíveis fósseis representará 77% do total e, no Brasil, 52%. Nos dois casos, fica evidente que a redução da participação dessas fontes na matriz energética não será significativa até 2030. O petróleo tem participação ainda maior na matriz mundial quando se trata do segmento de transportes. Neste setor, a participação dos derivados de petróleo, que foi de 93%, em 2010, deve ser de 88%, em 2030²³.

O Brasil, nos últimos anos, tornou-se um dos principais polos de desenvolvimento da indústria petrolífera mundial. As descobertas recentes de

petróleo e o potencial existente posicionam o País como um das fronteiras petrolíferas mais promissoras.

3.2 ORIGEM E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

As rochas geradoras dos hidrocarbonetos são caracterizadas por Hunt (1995)²⁴ pela presença de matéria orgânica acumulada e preservada juntamente com a deposição de rochas sedimentares de grão fino. A carga sedimentar, associada à baixa energia, limita o acesso de oxigênio, aumentando a preservação da matéria orgânica²⁵.

Este material semi-sólido passa gradativamente para o estado líquido, através de reações químicas de craqueamento, em temperaturas inferiores a 200 °C, catalisadas pelos minerais contidos na rocha matriz (ou rocha geradora). A substância líquida formada com as características do petróleo está submetida a várias forças como o peso exercido pelos sedimentos e as forças geológicas, apresentando por isto a tendência de migrar através das rochas mais permeáveis, ou fissuras existentes nestas rochas produzidas por deslizamento das camadas. Esta migração permanece até que o petróleo encontre uma armadilha, constituída por uma bolsa rochosa de seção triangular. Estas armadilhas são as rochas reservatórios, porosas, que armazenam o petróleo, cobertas por uma camada suficientemente impermeável para impedir a saída do petróleo para a superfície (comumente conhecida como rocha selante)²⁶.

A matéria orgânica que se agrega para a constituição do petróleo está sujeita a diversas alterações decorrentes das condições de temperatura e pressão, inerentes a localização geográfica, a profundidade e a idade do depósito^{27a,27b}.

Uma vez que há uma grande variação nas propriedades do petróleo bruto, a proporção em que os constituintes ocorrem irá variar com a origem²⁸, podendo se transformar progressivamente em: gás natural, gás condensado, petróleo leve, petróleo intermediário, petróleo pesado, areia betuminosa e óleo de xisto^{29a}.

Os hidrocarbonetos predominantes nos fluidos de petróleo leves (gás natural, gás condensado, petróleo leve e petróleo intermediário) são alcanos (também conhecidos como hidrocarbonetos parafínicos), enquanto o petróleo

pesado contém grandes proporções de constituintes de alto ponto de ebulição, aromáticos e compostos com heteroátomos (N-, O-, S-, e alguns metais). O óleo pesado é mais viscoso do que o petróleo leve, possui baixa mobilidade no interior do reservatório e requer métodos avançados de recuperação^{27a,27c}.

As propriedades físicas dos fluidos de petróleo, partindo do gás natural para o óleo de xisto, o conteúdo dos alcanos de cadeia normal diminuem enquanto a viscosidade e a densidade aumentam^{29b}. Assim, alguns petróleos têm proporções maiores de componentes de baixo ponto de ebulição e outros (como os óleos pesados e betume) têm proporções mais altas de componentes de alto ponto de ebulição (componentes asfálticos e resíduo)^{27c}.

Os fluidos de petróleo, tem uma composição química muito complexa e quase nunca é possível fazer uma análise completa dos mesmos. Classes de hidrocarbonetos foram e ainda são determinadas com base na capacidade de isolá-los por técnicas de separação. Conforme Speight (2001)^{27a} os quatro tipos de frações, as quais o petróleo é subdividido são parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos.

No âmbito das classes composicionais do petróleo, destaca-se também a presença de compostos orgânicos policíclicos de alta massa molecular, tais como as resinas e os asfaltenos, e algumas impurezas que incluem o nitrogênio e o enxofre^{29c}. Os constituintes do petróleo que não são formados por carbono e hidrogênio estão usualmente concentrados nas porções do óleo bruto de maior temperatura de ebulição^{27b}, isto é, nas frações mais pesadas.

3.3 ÁGUA DE FORMAÇÃO E ÁGUA PRODUZIDA

Além de hidrocarbonetos, os poros de uma rocha-reservatório contêm água. Conforme a pressão e o local no qual se encontram estas jazidas, é frequente a descoberta de gás natural ocupando as partes mais altas do interior do reservatório, o petróleo nas regiões intermediárias e a água ocupando as partes inferiores, em função da diferença de densidade e da imiscibilidade entre as fases^{30a}.

O modelo científico de ciclo hidrológico seguido atualmente pressupõe que a água subterrânea provém essencialmente da precipitação atmosférica. E após a sequência de precipitações, o depósito e a circulação desta água ocorrem

em formações geológicas porosas e permeáveis, tais como poros, fraturas, cavidades de dissoluções e vesículas^{31,32}.

A história de formação das águas subterrâneas, relacionada com as condições de soterramento gradativo das camadas rochosas e simultânea agregação de matéria orgânica advinda dessas camadas em um respectivo período geológico tornam o modelo viável; justificando então a proximidade entre as acumulações de água e as jazidas de hidrocarbonetos, a uma profundidade de milhares de metros abaixo da superfície.

Esta água é conhecida como água conata ou água de formação. A palavra conata foi usada primeiramente por Lane e Gordon (1908)³³ para representar a água intersticial que foi depositada junto com os sedimentos.

White (1957)³⁴ redefiniu então água conata como água fóssil, por estar fora do contato com a atmosfera por uma parte apreciável do tempo de um período geológico. A água conata então é distinguida da água meteórica, a qual entrou nas rochas em um tempo geológico recente, e da água juvenil, que veio do fundo da crosta terrestre e nunca esteve em contato com a atmosfera³⁵.

A água conata, transforma-se em água produzida quando o reservatório é perfurado e os fluidos são elevados à superfície³⁶. Além da água de formação, a água produzida pode vir da água injetada para a recuperação secundária do poço, da água oriunda da condensação de gás injetado, com o mesmo propósito anterior; e de água proveniente de vários tratamentos químicos empregados nos poços durante a perfuração e a produção⁵.

Análises da água produzida são usadas pela indústria do petróleo nos estudos relacionados com a identificação das formações na subsuperfície, problemas de poluição, compatibilidade da água, corrosão, controle de qualidade da água, inundações e exploração³⁵.

A água produzida é um efluente complexo, de salinidade elevada, cuja composição podem variar amplamente, dependendo do tipo e idade do campo, origem e qualidade do óleo, bem como, do procedimento usado para sua extração, tais como o tipo de perfuração, o tipo de completação do poço e o tipo de recuperação do reservatório³⁷⁻³⁹. Os compostos que normalmente compõem esta água são: óleo disperso e dissolvido; sais minerais dissolvidos; sólidos oriundos da corrosão; graxas e asfaltenos; produtos químicos adicionados para prevenir e/ou tratar problemas operacionais, tais como: biocidas, anti-

incrustantes, antiespumantes e inibidores de corrosão; e, gases dissolvidos, incluindo dióxido de carbono (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S)^{39,40}. Alguns destes parâmetros são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Faixas de concentração dos principais constituintes da águas produzida.

<i>Parâmetro ou Elemento</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>
COT*	0 – 1500	Alumínio	310 – 410
SST*	1,2 – 1000	Boro	5,0 – 95
BTEX*	0,39 – 35	Cádmio	0,005 – 0,2
Cloreto	80 – 200000	Cromo	0,02 – 1,1
Sulfato	2 – 1650	Cobre	0,002 – 1,5
Nitrogênio Amoniacal	10 – 300	Lítio	3,0 – 50
Sulfito	0 – 10	Manganês	0,004 – 175
Fenol	0,009 – 23	Chumbo	0,002 – 8,8
Cálcio	13 – 25800	Estrôncio	0,02 – 1000
Sódio	132 – 97000	Zinco	0,01 – 65
Potássio	24 – 4300	Mercúrio	0,001 – 0,002
Magnésio	8,0 - 6000	Prata	0,001 – 0,15

*COT: Carbono Orgânico Total;

*SST: Sólidos Solúveis Totais;

*BTEX: Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno;

Fonte: Fakhru'l-razi et. al., 2009 (modificada)³⁷.

A água produzida não comporta relações com a água do mar, seja em concentrações de sólidos ou na distribuição de íons presentes. Geralmente, as águas dos campos petrolíferos apresentam concentrações mais altas de sólidos do que a água do mar. Amostras de água produzida tem sido reportada com uma concentração de sólidos totais, variando de 200 mgkg⁻¹, até aproximadamente 300.000 mgkg⁻¹, sendo que a água do mar contém cerca de 35.000 mgkg⁻¹ em sólidos totais³.

Os cátions dissolvidos comumente encontrados na água produzida nos campos petrolíferos são Na⁺, Ca²⁺, e Mg²⁺. Ocasionalmente K⁺, Ba²⁺, Li⁺, Fe²⁺, e Sr²⁺ estão presentes. Os ânions mais comuns são Cl⁻, SO₄²⁻, e HCO₃⁻. Também, CO₃²⁻, NO₃⁻, Br⁻, I⁻, BO₃³⁻, e S²⁻. Quantidades traço de 30 a 40 outros íons frequentemente ocorrem nestas complexas água de produção³.

Os teores de sais dissolvidos encontrados nas águas produzidas são bastante variáveis, como mostrado na Tabela 2. As águas produzidas apresentam pH menor que 7 e teor de bicarbonato superior a 150 mgL^{-1} . Os sais encontram-se dissolvidos na fase aquosa, mas podem também se apresentar na forma de pequenos cristais. Em particular, os processos de remoção de água ou de desidratação resultam na remoção também destes sais⁴¹.

Em adição aos sais dissolvidos, micro-organismos de diferentes espécies estão usualmente presentes nas águas produzidas. A origem desses organismos não é realmente conhecida, eles podem estar presentes nos reservatórios inexplorados ou pode ser introduzido durante a perfuração. Esses organismos contribuem para a corrosão do poço e para o entupimento da formação durante as operações de injeção de água³.

A respeito das presenças dos hidrocarbonetos em água, tem-se que as suas solubilidades são baixas. Variando drasticamente de $0,0022 \text{ mgL}^{-1}$ para o tetradecano até 1760 mgL^{-1} para o benzeno. A presença de ligações duplas carbono-carbono, grupamentos polares e heteroátomos aumentam a solubilidade destes compostos em água⁴².

Apresenta como principais classes de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis, e ácidos carboxílicos⁴³. Dados da literatura referentes a amostras coletadas em campos do Mar do Norte, Golfo do México e costa do Canadá mostram que, dentre os hidrocarbonetos dissolvidos, os voláteis (BTEX) representam a classe majoritária^{30a}.

O óleo como constituinte da água produzida pode apresentar-se sob quatro formas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras⁴⁴. Já o óleo disperso consiste em pequenas gotículas de óleo suspensas na água produzida³⁷; a quantidade de óleo disperso depende da densidade do óleo, da história de cisalhamento da gotícula, da quantidade de óleo precipitado e da tensão interfacial entre a água e o óleo⁴⁰. HPA's e alguns dos aquil-fenóis mais pesados são menos solúveis na água produzida e estão presentes como óleo disperso¹⁴.

O óleo solubilizado na água corresponde, aos compostos orgânicos polares distribuídos em um intervalo de número de carbonos de baixo a médio. O pH e a temperatura altos aumentam a solubilidade destes compostos na água,

já a pressão aumenta levemente a concentração dos compostos orgânicos dissolvidos³⁷. A quantidade de óleo solubilizado na água produzida depende do tipo de óleo, do volume de água produzida e da idade da produção. BTEX e fenóis são os compostos mais solúveis na água produzida. Hidrocarbonetos alifáticos, fenóis, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos de baixo peso molecular estão incluídos como compostos do óleo solúveis na água produzida⁴⁰. Por fim, no caso do óleo emulsionado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm ⁴⁵.

Vários íons metálicos também podem ser encontrados na água produzida. Por exemplo, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco podem estar presentes em concentrações mais de 1000 vezes acima das encontradas na água do mar natural^{46,47}.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros referentes a qualificação de águas produzidas.

Tabela 3: Qualificação de águas de diferentes fontes

Parâmetro	Água de Mananciais de Superfície	Água de Aquíferos Rasos	Água Oceânica	Água Produzida
Teor de CO₂	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
Teor de H₂S	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
Teor de O₂	Médio	Baixo	Baixo	Baixo
Corrosividade	Média	Baixa	Baixa	Média a Alta
Teor de Sólidos em Suspensão	Alto a Muito Alto	Baixo	Médio	Muito alta
Teor de Microorganismos	Médio a Alto	Baixo	Médio	Alto
Teor de Ânions	Baixo	Baixo	Alto	Médio
Teor de Óleo	Nenhum	Nenhum	Nenhum	Muito alto
Salinidade/Cátions	Baixa	Baixa	Média	Média a alta
Custo de Adução	Baixo	Médio	Baixo	Baixo
Custo de Tratamento	Médio a Alto	Baixo	Baixo	Alto
Sazonalidade	Intermitente	Quase Perene	Perene	Volume Crescente com o tempo
Disponibilidade	Alta	Baixa a média	Alta	Média a alta

Fonte: Curbelo, 2006 (modificada)⁴⁸.

A variação na concentração e na composição iônica da água de formação pode ser devida a vários fatores. As explicações que têm sido propostas são a origem não marinha de alguns sedimentos, diluição por água subterrânea, concentração através da evaporação por migração de gás, redução de sulfato por bactérias anaeróbias ou por constituintes do petróleo, adsorção e troca básica de cátions com minerais de argila, dissolução de sais minerais por migração da água de formação, troca de íons magnésio e cálcio durante a dolomitização, precipitação de sulfatos e carbonatos de magnésio e cálcio, e reações químicas com constituintes dos sedimentos confinados³.

Associado a este potencial poluidor tem-se outro agravante que é determinado pelo grande volume inerente a este rejeito⁴⁹. A produção global deste efluente é estimado em torno de 250 milhões de barris por dia comparado com 80 milhões de barris de óleo por dia³⁷.

Conforme Thomas (2004)⁷, a quantidade de água produzida associada aos hidrocarbonetos varia em função de uma série de fatores, tais como as características do reservatório de onde os fluidos são produzidos, a idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados. No entanto, a partir do momento em que a produção do petróleo de um campo começa a entrar em declínio, a quantidade de água extraída junto com o petróleo aumenta³⁹. Por esta razão, o campo produtor passa a ser chamado de campo maduro⁵⁰. Essa situação é abordada na Figura 1.

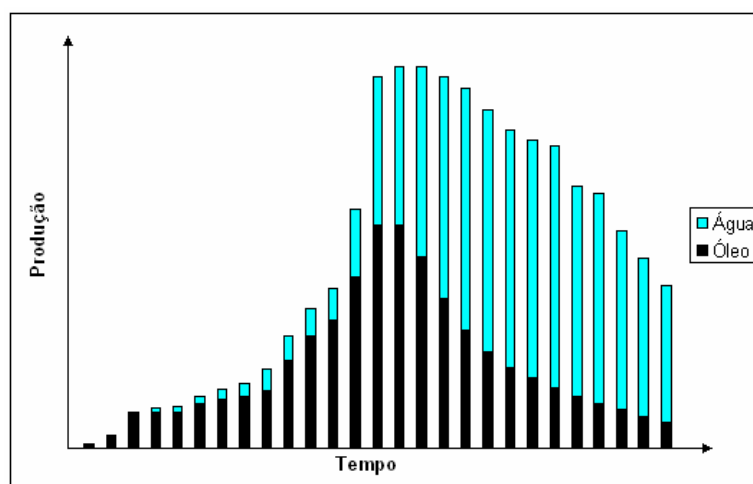


Figura 1: Perfil de um poço genérico

Fonte: Costa, 2006.¹

Além da água não possuir valor comercial, a presença desta no petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino, além de impactos ambientais severos como descrito anteriormente. Na produção e transporte, os maiores inconvenientes estão ligados ao: superdimensionamento de instalações de coleta, armazenamento e transferência, tais como, bombas, linhas e tanques; maior consumo de energia, e segurança operacional⁵⁰.

Em adição aos aspectos presenciais, a composição da água pode provocar corrosão e formação de depósitos inorgânicos nas dependências do processo. Destaca-se a incrustação de carbonato de cálcio, causada pela decomposição do bicarbonato solúvel, e as incrustações de sulfato de bário, de cálcio e de estrôncio, formadas a partir do contato da água de formação, rica em bário, cálcio e estrôncio, com a água do mar, rica em sulfato, que pode ser injetada para manter a pressão do reservatório. As incrustações podem causar entupimentos e bloqueios, que diminuem a capacidade e o tempo de serviço dos equipamentos e das linhas^{30b}.

Outro problema decorrente do aparecimento de água durante a elevação e escoamento é a formação de hidrato, que poderá bloquear total ou parcialmente as linhas de produção, por aderência na tubulação, levando a prejuízos na produção, perda de tempo e gastos em operações de limpeza dos equipamentos, ou ainda, podem ser lançados como projéteis que podem ocasionar vazamentos, causando acidentes operacionais^{30b}.

No refino, a presença de cloretos de cálcio e magnésio dissolvidos na água provocam, sob ação do calor, a geração de ácido clorídrico, que migra para o topo das torres de destilação provocando corrosão e assim, a redução de espessura e/ou furos de linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Já os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores conduzindo a produtos finais (combustíveis) de qualidade inferior⁴⁴.

Os fatores prejudiciais à produção e os componentes potencialmente poluidores descritos tornam a água produzida um efluente de difícil descarte, agravando-se pelo expressivo volume envolvido.

3.4 EMULSÕES

A água presente no petróleo sob a forma emulsionada pode representar teores de até 60% da água total⁵¹, devendo ser isolada em separadores de produção e tratadores de óleo, de modo a atingir valores inferiores a 1%, porcentagem máxima aceita pelas refinarias. A estabilidade das emulsões tem se configurado como um dos maiores problemas na separação primária do petróleo^{14,42,52}.

De acordo com Salager (1999)⁵³, uma emulsão consiste em um tipo de dispersão que apresenta uma fase fragmentada líquida (fase dispersa) dentro de uma fase contínua também líquida e imiscível com a primeira.

Quando se refere à dispersão torna-se importante destacar o tamanho dos fragmentos da fase dispersa. Entende-se por fragmento, certa quantidade de matéria gasosa, líquida ou sólida, que se conhece como bolha, gota ou partícula, de tamanho macroscópico. De fato, o comportamento da dispersão e os seus efeitos dependem em boa parte do tamanho dos fragmentos⁵⁴.

Segundo a definição, o limite superior de tamanho depende essencialmente da estabilidade do sistema frente à sedimentação gravitacional. Se não há separação por sedimentação, considera-se uma solução ou uma suspensão coloidal ou uma microemulsão. Ao contrário, os sistemas que se separam por sedimentação (qualquer que seja o tempo requerido para que isso aconteça) não são estáveis e constituem as dispersões, que são as espumas, as emulsões (macroemulsões) e as suspensões. Em geral, se usará o termo emulsão para referir-se a uma macroemulsão⁵⁴.

Para além da fase contínua e da fase dispersa, existe um terceiro componente designado de agente emulsivo, o qual contribui para tornar a emulsão mais estável, pois interpõe-se entre a fase dispersa e a contínua, retardando assim a sua separação, e constituindo a interface. Desta forma, tratam-se de sistemas termodinamicamente instáveis sendo necessário um considerável aporte de energia para obtê-las, geralmente energia mecânica⁵⁵.

A energia livre de formação das gotas a partir do líquido (ΔG – Energia Livre de Gibbs) é descrita através da Equação 1, onde ΔA representa o aumento da área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e $T\Delta S$ a contribuição da entropia resultante do aumento do número de gotas. Em geral,

$\gamma\Delta A \gg T\Delta S$, e por consequência a emulsificação é um processo não espontâneo⁵⁶.

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S$$

Equação 1

Do ponto de vista puramente termodinâmico, dois líquidos não podem formar uma emulsão estável, sem a presença de forças que estabilizem esta emulsão. Isto é, existe uma tendência natural do sistema líquido-líquido se separar para reduzir a sua energia livre de Gibbs, ou seja, a emulsão naturalmente é levada a coalescência das gotas, com a consequente redução da área interfacial e da energia livre de Gibbs do sistema (ΔG)⁵⁶.

3.4.1 Classificações das Emulsões

Segundo Voyutsky (1978)⁵⁷ as emulsões são classificadas em função da polaridade da fase dispersa no meio dispersante ou da concentração da fase dispersa no sistema. De acordo com a polaridade as emulsões podem ser de um líquido não polar em um líquido polar, emulsão óleo em água (O/A), e são classificadas como de primeira ordem⁵⁸, ou inversas^{55,59a}; ou ainda podem ser de um líquido polar em um líquido não polar, emulsão água em óleo (A/O), sendo conhecidas como emulsões de segunda ordem⁵⁸.

Ainda, existem emulsões conhecidas como múltiplas ou complexas que são aquelas nas quais as gotas de óleo dispersas em água são suficientemente grandes para abrigar gotículas de água em seu interior (A/O/A). Podem ser também gotas de água dispersas com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O)⁶⁰.

Conforme a concentração, as emulsões são classificadas em diluídas, apresentando concentração da fase dispersa menor que 0,1% v/v; e concentradas, com a porcentagem da fase dispersa entre 0,1 e 74% v/v, ou ainda altamente concentradas, com os valores de concentração acima de 74%⁵⁷.

As emulsões diluídas e concentradas exibem dinâmica interna e propriedades mecânicas significativamente diferentes. Quando a emulsão é diluída, as gotas são agitadas por movimento Browniano e exibem

comportamento de fluidos Newtonianos. Quando a emulsão é mais concentrada, a dinâmica interna é severamente restrita e a emulsão comporta-se como um corpo visco elástico⁶¹.

Emulsões produzidas nos campos petrolíferos são classificadas com base no seu grau de estabilidade cinética, que se fundamenta no tempo necessário para a separação das mesmas, são estas: as emulsões livres, que corresponde àquelas que irão separar em poucos minutos, sendo que a água separada é algumas vezes definida como água livre; as emulsões médias referentes às que irão separar em cerca de 10 minutos, e por fim as emulsões firmes que representam àquelas que irão separar (algumas vezes parcialmente) em questão de horas ou dias⁶⁰.

3.4.2 Estabilização e Desestabilização das Emulsões

A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais que estabilizam o filme interfacial, o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas^{52,62-64}.

Se não estabilizada, estas dispersões se rompem facilmente sem causar maiores problemas. No entanto, geralmente este não é o caso. Com efeito, a grande maioria dos óleos contém surfactantes naturais, ou seja, moléculas tais como derivados porfirínicos, asfaltênicos, ácidos naftênicos, fenóis, bases nitrogenadas, entre outros⁶⁵, que possuem um caráter lipofílico dominante e produzem quase sempre emulsões do tipo A/O.^{52,66}

Estas emulsões podem ser muito viscosas e extremamente estáveis. Destaca-se que a melhor maneira de separar a água do óleo ou o óleo da água, obstruindo a estabilidade é evidentemente impedir a mistura das fases na forma emulsionada, isto é, evitar a formação das emulsões.

Quando não é possível evitar a formação destas emulsões devido ao descontrole das agitações e dos cisalhamentos de um sistema polifásico líquido, como os fluidos de petróleo que são produzidos nas plataformas supõem-se dois tipos de fenômenos, capazes de constituir essas emulsões: Primeiro os fenômenos fluido-mecânicos que se referem ao movimento do impulsor, aos elementos de fluido e à mistura dos mesmos. Esses conceitos são aplicados a

fluidos homogêneos e com extensão para suspensões de partículas sólidas cujo tamanho não varia durante o processo de agitação. Em segunda instância, encontra-se os fenômenos de formulação e composição, que serão abordados mais adiante⁶⁷.

3.4.2.1 Fenômenos Fluido-mecânicos

A classe de fenômenos fluido-mecânicos engloba os fatores que auxiliam na formação destas emulsões, muitas vezes estabilizadas. Durante a ascensão a superfície, os fluidos são submetidos a vários esforços e agitações que resultam na dispersão de uma fase na outra, como o cisalhamento e a turbulência isotrópica.

O cisalhamento corresponde a uma deformação laminar do tipo alongamento que pode ser descrito a partir das equações da mecânica dos fluidos⁶⁷.

Já a turbulência isotrópica representa agitação que possui apenas uma intensidade e não uma direção definida. Em tal modelo se supõe a presença de vórtices aleatórios de tamanhos variáveis. Os vórtices maiores recebem a energia diretamente do sistema de agitação sob a forma de quantidade de movimento; se trata do chamado regime inercial. Os vórtices maiores transferem sua energia aos vórtices menores, os quais transferem aos vórtices sequencialmente menores e assim sucessivamente até os vórtices de menor tamanho que podem produzir o sistema de agitação⁶⁷.

Para a produção de emulsões em escala laboratorial, estes movimentos podem ser adquiridos pelos equipamentos denominados dispersores, tais como: os agitadores de hélice ou turbina, homogeneizadores, orifícios, moinhos coloidais, dispersores ultrassônicos e pulverizadores⁶⁸.

Antes de seguir com a abordagem dos fatores fluido-mecânicos, deve-se introduzir o conceito do diâmetro de gota, como essencial para a estabilização das emulsões, mesmo se tratando de um fator de formulação. Na realidade, o diâmetro médio da gota muitas vezes não é suficientemente significativo para descrever a emulsão, é mais conveniente analisar a distribuição do tamanho das gotas⁶⁷.

A distribuição do tamanho de gota (DTG) determina, para certa extensão, a estabilidade da emulsão e deveria ser levado em consideração na seleção do tratamento ótimo^{50,67}. A estabilidade cinética é uma consequência dos pequenos tamanhos de gota, isto é, quanto menor as gotas da emulsão, maior será a sua estabilidade, dificultando os processos de sedimentação, agregação e coalescência⁶⁰.

Em uma emulsão onde coexistam gotas de diferentes tamanhos, as maiores tendem a crescer à custa das menores, desestabilizando o sistema. Assim, uma emulsão com gotas de menor tamanho e distribuição mais uniforme, será mais estável⁵⁸.

A DTG é afetada pela tensão interfacial, turbulência, temperatura, cisalhamento imposto no sistema (bombeamento, queda de pressão, *etc.*) e outros fatores. As gotas raramente são uniformes. Geralmente a DTG é polidispersa nas emulsões de petróleo, ou seja, há uma grande dispersão de tamanhos de gotas⁵⁰.

Sendo assim, pode-se então retomar a proposição dos demais fatores fluido-mecânicos. Considerando a distribuição do tamanho de gota, quanto maior a velocidade de rotação do agitador, a curva de distribuição muda para menor diâmetro e se torna mais estreita e assimétrica. Recorda-se ainda que em um tanque são encontradas regiões mais agitadas e regiões menos agitadas, em consequência, espera-se que existam gotas menores nas regiões mais agitadas e vice-versa. No entanto, esse efeito se compara ao fator tempo de agitação. Se a intensidade não é extremamente elevada, pode ser necessário um tempo notável para alcançar o grau de mistura desejado, pois com o transcorrer do tempo o diâmetro médio da gota diminui até se alcançar um valor assintótico⁶⁷.

Diversos outros fenômenos que estão relacionados com a formação e a estabilidade das emulsões após sua constituição podem ser descritos, agora não mais direcionados aos aspectos fluido-mecânicos e instrumentais, mas sim, aos fatores de formulação e composição associados à existência de uma interface que pode ser deformada e rompida.

3.4.2.2 Fenômenos de Formulação e Composição

Os autores Barnes (1994)⁶⁹ e, Tadros e Vicente (1983)⁷⁰ demonstraram a importância de alguns fatores nas propriedades e estabilidade das emulsões, entre eles o volume relativo da fase dispersa, isto é, a fração do volume, o tamanho médio da gota, a viscosidade de cada fase constituinte, bem como a natureza e a concentração dos agentes emulsificantes. Este último deve ser de importância vital, já que não existem emulsões estáveis sem a presença de compostos tensoativos. Às vezes, isso não se torna imediatamente visível em alguns sistemas com estabilizadores por esses serem inerentes a muitas emulsões naturais. Aborda-se em sequência alguns fatores:

3.4.2.2.1 Tensão Interfacial

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a forças de atração das moléculas interiores. A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma do plano tangente a superfície, atua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é dita tensão superficial. A tensão pode também existir entre dois líquidos imiscíveis, sendo então chamada de tensão interfacial^{71,72}. Seus valores correspondem à energia requerida para constituir a nova área superficial. Abordagens alternativas para obter a tensão interfacial líquido-líquido são geralmente baseadas nos métodos de queda da gota⁷³. A tensão interfacial em emulsões é geralmente da ordem de 1-10 mNm⁻¹, isto em conexão com uma grande área interfacial resulta em uma elevada energia interfacial⁵⁸.

Para uma maior área interfacial, isto é, para uma gota consideravelmente pequena, maior será a energia necessária para formá-la e, portanto, maior será a tensão interfacial⁶⁷. Apesar das observações anteriores que levaram a ideia da estabilidade das gotas de menor tamanho, a alta tensão presente nas mesmas, conduz a uma diminuição dessa estabilidade. No entanto, a presença dos agentes emulsificantes que será abordada posteriormente restituirá essa estabilidade, destacando novamente a maior estabilidade das gotas de tamanho reduzido. Uma diminuição na tensão interfacial devido à ação de um agente

estabilizante reduz a força motriz que induz a coalescência, promovendo a estabilidade⁵⁸.

Em aspectos práticos, os sistemas de baixa tensão interfacial (formulação ótima) permitem produzir emulsões pouco viscosas com pequeno tamanho de gota, porém muito instáveis. Tal formulação é adequada para preparar emulsões do tipo O/A, já que a energia requerida é muito pequena, contudo tem que ser alterada imediatamente após a emulsificação, mediante a adição de um surfactante hidrofílico para aumentar a estabilidade. Este processo permite obter com pouco gasto energético emulsões óleo em água estáveis, relativamente polidispersas e pouco viscosas. Com óleos extrapesados tem-se obtido emulsões estáveis com 70% de óleo e viscosidade na ordem de 100 cP⁶⁸.

3.4.2.2 Viscosidade da Emulsão em Função da Viscosidade da Fase Contínua e da Fase Dispersa

A viscosidade da emulsão depende de muitas variáveis^{74,75}. Pode ser substancialmente maior do que a viscosidade do óleo ou da água⁶⁰. Isto porque, as emulsões mostram um comportamento não newtoniano, devido ao adensamento das gotículas⁷⁶. O aumento da viscosidade da emulsão, por exemplo, pela diminuição da taxa de cisalhamento aumenta sua estabilidade considerando que a partir de então tem-se uma dificuldade de junção das gotículas para a coalescência^{77,78}.

A maioria dos modelos existentes estimam a viscosidade relativa da emulsão (μ_r), definida como a razão entre a viscosidade da emulsão (μ) e a viscosidade da fase contínua (μ_c) (Equação 2):

$$\mu_r = \mu / \mu_c \quad \text{Equação 2}$$

Einstein (1906, 1911)^{79,80} desenvolveu um modelo termodinâmico para coloides e propôs que a viscosidade relativa (μ_r) da emulsão aumenta linearmente com volume fracional da fase dispersa (V) (Equação 3).

$$\mu_r = 1 + 2,5V \quad \text{Equação 3}$$

Taylor (1932)⁸¹ considerou a influência das viscosidades da fase dispersa e da fase contínua e propôs uma expressão válida para emulsões com pequenas concentrações de gotículas esféricas dispersas (Equação 4).

$$\mu_r = 1 + [2,5((k + 0,4)/(k + 1))]V \quad \text{Equação 4}$$

Na qual, k , é definido como a razão entre a viscosidade da fase dispersa (μ_D) e a viscosidade da fase contínua (μ_C) (Equação 5):

$$k = \mu_D/\mu_C \quad \text{Equação 5}$$

Sobre a fase contínua, a qual contém, em geral, o agente emulsificante, todos os modelos teóricos ou empíricos indicam uma relação de proporcionalidade direta com a viscosidade da emulsão^{53,78}.

Embora a estabilidade da emulsão possa ser aumentada pela presença de materiais que aumentam a viscosidade da fase contínua; não é uma boa prática, confiar apenas nesse efeito para avaliar a estabilidade da emulsão⁷³.

Em 1996, Friberg e Yang⁸² revisaram a estabilidade das emulsões, e notaram que a medida primária de estabilidade é a separação em duas fases. Friberg observou dois fatores: a reologia da fase contínua e a barreira entre as gotículas dispersas. Foi demonstrado que o aumento na viscosidade da fase contínua da emulsão não é uma alternativa viável para aumentar o tempo de meia vida da emulsão. Friberg notou também que a fase contínua deve mostrar um pequeno valor para demonstrar estabilidade.

Para emulsões de óleos muito viscosos em água, foi encontrado que a viscosidade da fase dispersa não tem praticamente nenhuma influência. Contudo, deve-se salientar que a menor viscosidade da fase dispersa, em geral, evidencia um menor diâmetro de gotas (para uma dada agitação); portanto, pode se produzir um efeito de aumento aparente da viscosidade da emulsão quando diminui a viscosidade da fase dispersa, no entanto, não pelo seu baixo valor, mas sim pelo menor tamanho das gotas da emulsão⁵³.

A viscosidade de emulsões de petróleo previamente estáveis de fato aumenta com o tempo. Essas emulsões têm sido monitoradas por até três anos em laboratório^{83,84}. Já emulsões consideradas instáveis não apresentam este

aumento de viscosidade e a sua viscosidade é inferior a cerca de 20 vezes a do óleo de partida. O aumento da viscosidade para emulsões estáveis é de pelo menos três ordens de magnitude maior que o óleo de partida. E este aumento pode ser causado devido ao aumento do alinhamento dos asfaltenos na interface óleo/água. Para emulsões estáveis, há uma forte correlação entre estabilidade, viscosidade e teor de asfaltenos⁷³.

Quase sempre existem outros componentes, cujas propriedades precisam ser consideradas em conjunto com as gotas da emulsão para avaliar a viscosidade. Por exemplo, diversos íons metálicos presentes nos sais podem ser incluídos na formação (como o Ca^{2+}) que aumentam a viscosidade ou o limite de elasticidade da fase contínua para retardar ou prevenir a coalescência⁷³.

3.4.2.2.3 Conteúdo da Fase Dispersa

Sabe-se que a proporção da fase dispersa é a variável de maior importância no que concerne a viscosidade de uma emulsão e, portanto, sua estabilidade. De fato, é perfeitamente razoável considerar que o maior conteúdo de gotas, proporciona maiores interações entre as mesmas e, portanto, maior viscosidade⁵³. Logo, o alto conteúdo de fase dispersa implica em uma alta viscosidade e muitas vezes em um comportamento não newtoniano. A literatura indica que o diâmetro da gota tende a aumentar quando a proporção da fase dispersa aumenta. Isto pode ocorrer devido a dois fenômenos, de um lado a eficiência de ruptura pode reduzir com o aumento da viscosidade da emulsão e, portanto, se produz uma maior dissipação viscosa e uma maior transferência de energia cinética. Contudo, é o segundo fenômeno que parece ser o mais importante, que consiste no aumento da taxa de coalescência⁶⁷.

Pode ser notado que emulsões estáveis têm conteúdo de água maior do que 70% e que emulsões instáveis ou águas de petróleo geralmente tem conteúdo de água menor que 50%⁷³.

Em casos de emulsões óleo em água, e quando a viscosidade do óleo é 5-10 mPa.s ou maior, o tamanho da gota sempre diminui com o aumento da quantidade de fase dispersa que é adicionada, embora a agitação aplicada seja a mesma. Com óleos de viscosidade extremamente baixa, o tamanho da gotícula

começa a aumentar à medida que o teor de óleo aumenta de zero para 40 ou 50%, e começa a diminuir à medida que os óleos apresentam-se mais viscosos^{78,85}.

A baixa energia de agitação de emulsões de alto conteúdo de fase dispersa produz gotículas extremamente finas⁷⁸. Quando a proporção volumétrica da fase dispersa excede certo valor (da ordem de 70-80%), pode-se produzir um fenômeno de inversão de fase, a saber, a fase dispersa torna-se a fase contínua e vice-versa⁶⁸.

3.4.2.2.4 Emulsificantes

Moléculas e íons que são adsorvidos nas interfaces são chamados agentes de tensão superficial, tensoativos, surfactantes ou emulsificantes. Estas espécies são anfipáticas (ou anfifílicas) constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica, catiônica ou anfotérica) ou não iônica. Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre as fases fluidas com diferentes graus de polaridade (emulsões O/A e A/O). A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces reduz a tensão interfacial e evita ou retarda a coalescência e a floculação. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, solubilização e dispersão de fases⁸⁶.

Segundo Santos et. al. (2006)⁵⁶ o decréscimo de tensão pode ser bastante significativo, adicionando-se menos de 1% de emulsificante pode-se reduzir a tensão interfacial das gotas de óleo em água para 30-35 mN/m. Além disso, eles responsabilizam-se pela formação de uma barreira viscosa que previne a coalescência das gotas^{87,88}, e quando iônicos limitam a aproximação entre as gotas pela repulsão entre as cargas elétricas⁸⁹.

Shaw (1975)⁹⁰ explica que os agentes emulsificantes formam um filme interfacial ao redor das gotas da fase dispersa e dependendo da natureza do agente emulsificante, favorecem a estabilidade da emulsão.

Os emulsificantes executam pelo menos duas funções. Devem estabilizar a dispersão do óleo que é produzida e modificar o ambiente do óleo. Os emulsificantes não estão todos necessariamente na interface, uma vez que o excesso em relação ao que simplesmente é exigido para emulsificar, será dissolvido ou no óleo ou na fase aquosa. Isto pode, por sua vez modificar as propriedades da fase em que estão dissolvidos⁹¹.

Uma das questões clássicas na ciência das emulsões é a relação entre o emulsificante e o tipo de emulsão que é formada por agitação mecânica. Bancroft formulou uma regra, em que o líquido, no qual a solubilidade do surfactante é maior, vem a ser a fase contínua⁹². Alguns pesquisadores afirmam que há suficiente evidência experimental que suporta a teoria de que partículas hidrofóbicas estabilizam emulsões A/O e partículas hidrofílicas, emulsões O/A⁵⁸.

A efetividade de um emulsificante pode ser avaliada por um número que representa o Balanço hidrofílico-lipofílico, HLB (“Hydrophilic-Lipophilic Balance”)⁵⁸. A primeira tentativa para estimar este balanço hidrofílico/lipofílico quantitativamente foi feito por Griffin (1949)⁹³, que introduziu a escala dos números de HBL.

A escala HBL de Griffin se estende de 1 (para ácido oléico extremamente lipofílico) a 40 (para dodecil sulfato de sódio extremamente hidrofílico). Para a estabilização de emulsões óleo em água, surfactantes com HLB entre 9-12 são ótimos, enquanto que para estabilizar emulsões água em óleo, surfactantes mais lipofílicos, possuindo HBL no intervalo de 4 a 6 devem ser usados⁹⁴.

Os asfaltenos têm um grande número de anéis aromáticos polinucleares, substituídos por cadeias laterais alquílicas e alguns heteroátomos (tais como O, N e S),^{29b,52} essencialmente as estruturas aromáticas que conferem aos asfaltenos as características anfifílicas. Em sistemas reais de petróleo, asfaltenos estão agregados em micelas, as quais são mantidas peptizadas ou dispersas por resinas⁹⁵. O conteúdo de oxigênio das cadeias laterais é, em geral, uma causa das atividades interfaciais dos asfaltenos. As porções aromáticas são principalmente responsáveis pela agregação das moléculas asfálticas⁹⁶.

De acordo com o modelo desenvolvido por Czarnecki e Moran (2005)⁶³, uma pequena fração de asfaltenos referidos como material asfaltênico ativo na superfície adsorve na interface óleo/água através de um processo lento e irreversível. Este material asfaltênico compete pela interface com molécula de

baixo peso molecular, tipo materiais surfactantes os quais, adsorvem rapidamente e reversivelmente, atingindo um estado de equilíbrio. Assume-se que a afinidade do material asfáltico é menor do que a dos materiais surfactantes.

Vários estudos demonstraram que a estabilidade da emulsão por moléculas individuais de asfaltenos dissolvidos no petróleo é menor, quando comparada com a estabilização de agregados de asfaltenos na forma coloidal^{97,98} (Figura 2). Na realidade, os agregados de asfaltenos formam uma película rígida entre a interface água/óleo, dificultando a coalescência entre as gotas de água. As resinas ajudam a solubilizar os agregados de asfaltenos, onde tendem a diminuir a sua natureza tensoativa⁹⁹.

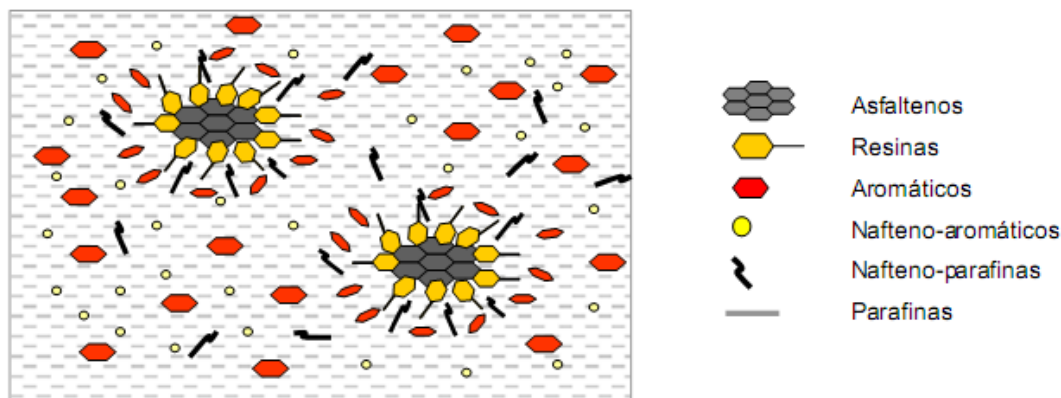


Figura 2: Estado dos Asfaltenos no Petróleo.

Fonte: Pfeiffer, 1940⁹⁵.

A viscosidade dos filmes interfaciais formados entre água e misturas de asfaltenos e resinas diminui com o aumento da concentração das resinas⁹⁹. Strassner¹⁰⁰ mostrou que as resinas contribuem para filmes móveis e os asfaltenos para filmes mais rígidos e incompressíveis. Ele concluiu que as interações entre asfaltenos e resinas são principalmente responsáveis pelas propriedades dos filmes do óleo.

Geralmente os asfaltenos conferem uma alta estabilidade a emulsão, e as resinas conferem uma baixa estabilidade a emulsão¹⁰¹.

O estado dos asfaltenos no petróleo também tem efeito nas propriedades de estabilização da emulsão. Os asfaltenos presentes no estado coloidal

estabilizam as emulsões, no entanto, há uma forte evidência de que as propriedades de estabilização das emulsões são significativamente aumentadas quando eles estão precipitados e se apresentam em fase sólida⁶⁰.

Já as parafinas por si só, solúveis no óleo e na ausência de asfaltenos, não formam emulsões estáveis. Mas a adição de asfaltenos em óleos contendo parafinas pode levar a formação de emulsões estáveis. Portanto, parafinas podem interagir sinergicamente com os asfaltenos para estabilizar emulsões⁶⁰.

3.4.2.2.5 Partículas Coloidais

Em 1994, Tambe e Sharma¹⁰² propuseram um novo modelo para a estabilidade de emulsões com coloides. Eles notaram que as partículas coloidais estabilizavam as emulsões por promover um impedimento estérico entre as gotas, evitando a coalescência e por modificação das propriedades reológicas na interface.

Os sólidos finos podem contribuir para a estabilização de emulsões. Estes sólidos apresentam um tamanho bem inferior ao tamanho das gotas das emulsões. O grau de estabilidade destas emulsões depende do tamanho, da molhabilidade e da interação das partículas. Os sólidos encontrados em petróleos são basicamente oriundos de produtos de corrosão (sulfeto de ferro, óxidos), incrustações minerais, areia de formação, argila, parafinas e asfaltenos precipitados, lamas de perfuração e fluidos para estimulação^{103,104}.

Tambe e Sharma (1994)¹⁰² notaram que a eficácia das partículas coloidais na estabilização das emulsões depende em parte da capacidade dessas partículas de residir em um estado de equilíbrio na interface óleo/água, e mostrou que a adsorção de partículas na interface também afeta as propriedades reológicas da região interfacial. Se a concentração das partículas é alta, a interface exibirá comportamento viscoelástico. Interfaces viscoelásticas, por sua vez, afetam a estabilidade da emulsão, retardando a taxa de drenagem da película entre gotículas da emulsão e aumentando a energia necessária para deslocar as partículas da região de contato entre as gotas, ou em outras palavras, aumentando a intensidade do impedimento estérico^{52,102}.

Sztukowki e Yarranton (2004)¹⁰⁵ realizaram um estudo bastante completo sobre a influência dos sólidos na estabilização das emulsões. O trabalho foi

executado em emulsões sintéticas contendo sólidos extraídos de três emulsões de um determinado campo. Dois sólidos nativos foram encontrados: sólidos finos com diâmetro de partícula < 500 nm e sólidos grosseiros com diâmetro de partícula igual a $1-10$ μ m e concluíram que os sólidos finos competem com os asfaltenos para adsorver na interface. Estes sólidos adsorvidos na interface formaram uma barreira parcial dificultando o contato entre as gotas de água e consequentemente prejudicando a ocorrência da coalescência. Por outro lado, identificou-se que os sólidos grosseiros em baixas concentrações desestabilizam as emulsões, tendo em vista que estes sólidos expulsam os asfaltenos da interface impedindo a estabilização de gotas pequenas, além de permitir que sejam criadas pontes entre as gotas de água aumentando o diâmetro médio das gotas. Entretanto sólidos grosseiros em altas concentrações são poderosos estabilizadores de emulsão, tendo em vista que impedem o contato entre as gotas e formam multicamadas na interface.

3.4.2.2.6 Temperatura

Este parâmetro pode afetar a estabilidade da emulsão significativamente. A temperatura pode afetar as propriedades físicas do óleo, da água, do filme interfacial, e a solubilidade dos surfactantes no óleo e na água. Talvez o efeito mais importante da temperatura é a viscosidade da emulsão: ela diminui com o aumento da temperatura.

Quando parafinas estão presentes no óleo, a aplicação de calor pode eliminar as emulsões completamente por redissolução desses componentes no interior do óleo bruto^{59a,60}.

A elevação da temperatura conduz ao aumento da energia térmica das gotículas e por isso aumenta a frequência das colisões entre as mesmas. Este fato reduz a viscosidade interfacial, resultando em uma maior taxa de drenagem do filme interfacial e, portanto, ao aumento da coalescência das gotas⁶⁰.

3.4.2.2.7 pH

A alteração do pH da fase aquosa, pela adição de bases e ácidos orgânicos influencia fortemente a ionização de certos emulsificantes,

modificando as propriedades físicas do filme interfacial, alterando assim a rigidez do mesmo⁶⁰.

O pH influencia no tipo de emulsão formada. Em geral, valores baixos de pH favorecem a formação de emulsões do tipo A/O. Por outro lado, sob pH alcalino são formados espécies iônicas que favorecem a inversão destas emulsões¹⁰⁶.

Uma análise mais aprofundada das películas por mudanças no pH da água levou a conclusão de que os filmes rígidos formados por asfaltenos eram mais fortes em pH ácido, apresentaram força intermediária com um pH neutro, e ficaram móveis em pH básico. Este comportamento é característico do asfaltenos anfotéricos^{107a}.

Além disso, a maior molhabilidade da sílica pelo óleo ocorre em pH ácido. Os filmes móveis de resina apresentaram-se mais fortes em pH básico, e mais fracos em pH ácido. Esta também foi uma indicação de que as resinas tem uma natureza fracamente ácida^{107a}.

A técnica do Equilíbrio de Langmuir foi adaptada para o estudo de petróleos indianos por Singh e Pandey (1991)¹⁰⁸. Eles separaram os petróleos em frações aniônicas, catiônicas e não iônicas e estudou os efeitos dos eletrólitos e do pH nas propriedades do filme. O aumento da concentração dos eletrólitos causou aumento na viscosidade e menor resolução das emulsões. Pressões no filme foram máximas em pH = 12 e resultou em emulsões mais estáveis¹⁰⁸.

Os valores de tensão na interface óleo/água ou asfaltenos-resinas/água são fortemente dependentes do pH e do conteúdo de sal da fase aquosa. Com o tolueno como solvente, curvas de tensão versus pH em forma de sino foram observadas para petróleos pesados venezuelanos/água produzida¹⁰⁹, água destiladas de betume diluído/ar e petróleos leves^{107b}.

3.4.2.2.8 Envelhecimento

A medida que a interface envelhece, a adsorção das substâncias surfactantes se completa e a rigidez da película interfacial aumenta, até atingir seu valor estável tipicamente depois de 3-4 horas⁸⁹.

Assim, tem-se que quanto mais velha uma emulsão, mais estável ela é^{59a,89}. Portanto, em escalas operacionais, os equipamentos utilizados no tratamento de quebra de emulsões devem ser localizados próximos a cabeça do poço, se possível, para que as emulsões formadas durante o fluxo nos tubos de produção e na cabeça do poço não sofram envelhecimento antes do tratamento⁵⁹. Isto explica porque os experimentos de laboratório não produzem sempre o mesmo resultado que no campo. Por outro lado, isto significa que o tratamento para romper uma emulsão deve ser efetuado o mais breve possível, inclusive de forma preventiva, isto é, antes da emulsão ser produzida. Este é o propósito dos métodos de injeção de desemulsificante no fundo do poço⁸⁹.

No entanto, em alguns casos, deve-se recordar que ao envelhecer as emulsões, a distribuição do tamanho de gota tende a ampliar-se e o tamanho médio aumenta. Isto se deve ao fato de que as pequenas gotas se juntam formando as maiores⁵³.

3.4.2.2.9 Salinidade da Água

Com o aumento da salinidade da água, tem-se que a densidade da água aumenta, o que por sua vez aumenta a diferença de densidade entre a água e o óleo. O aumento na diferença da densidade entre as fases auxilia na separação das mesmas. Pequenas quantidades de sal, ou outros sólidos dissolvidos na fase de água irá reduzir sensivelmente a tensão interfacial e assim diminuir a dificuldade de separar as duas fases^{59b}.

3.4.3 Mecanismos de Estabilização das Emulsões

Apesar da enorme importância industrial das emulsões, o mecanismo físico-químico envolvido em sua estabilização ainda não é bem compreendido⁶³.

De um modo geral, a coalescência entre gotas ocorre em três estágios. No primeiro estágio, as gotas se aproximam uma da outra ficando separadas por um filme. O segundo estágio envolve o afinamento ou drenagem deste filme para reduzir a área interfacial. Quando o filme da fase contínua atinge certa espessura

crítica, qualquer perturbação ou instabilidade significativa causa sua ruptura e como estágio final, ocorre então a coalescência^{110,111}.

Acredita-se que a drenagem do filme seja a etapa limitante e que a pressão por capilaridade, a difusão superficial de surfactantes e as características reológicas da emulsão influenciem a duração desta etapa¹¹⁰.

A capacidade de reduzir a tensão interfacial está relacionada com o efeito Gibbs-Marangoni. Este efeito descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme, com o intuito de reduzir os valores da tensão na interface. Marangoni considera um aumento instantâneo na tensão interfacial antes da migração dos emulsificantes, enquanto Gibbs determina a média deste valor no equilíbrio. No entanto, ambos os efeitos consideram que o crescimento da área do filme provoca o aumento da tensão interfacial e o endurecimento do filme devido à variação infinitesimal de sua espessura^{112,113}.

Já, a estabilidade da emulsão advinda da barreira viscosa formada pelo filme interfacial, é justificada pela resistência que as substâncias componentes deste filme, como os asfaltenos, oferecem quando duas gotas se aproximam. Essa resistência é causada pela preferência energética da interação com os solventes da fase externa, que estas substâncias possuem. Além disso, essas mesmas substâncias promovem uma força de repulsão com outras espécies adsorvidas na superfície de gotas adjacentes¹¹⁴.

Nestes aspectos, quando duas gotas se aproximam ocorre uma redução de espaço, diminuindo assim o número de configurações que as cadeias podem assumir. A redução de volume diminui os graus de liberdade que as cadeias possuem, reduzindo então a entropia do sistema que provoca a repulsão entre as gotas⁶⁰.

E por fim, o efeito da repulsão entre as cargas, que se manifesta pela presença de agentes emulsificantes iônicos na interface das gotas induzindo ao aparecimento de cargas elétricas na região⁷⁵. Dessa forma a aproximação das gotas, pode gerar uma repulsão eletrostática, mantendo a emulsão estável. Este tipo de mecanismo está comumente presente nas emulsões do tipo O/A e não é governante na estabilização de emulsões A/O devido à baixa constante dielétrica do óleo^{14,115}.

Exemplificando, pode-se considerar a situação de quando uma emulsão está estabilizada, em relação à coalescência pela adsorção de surfactantes não-iônicos na camada interfacial. Dessa forma, em um floco largo, uma gota tem muitas outras gotas vizinhas, significando um alto número de filmes por gota. Como a taxa de coalescência é proporcional ao número total de filmes, esta pode ser bastante alta, no entanto, ela pode ser fortemente diminuída pela adição de uma baixa concentração de surfactante iônico^{116a}.

Uma pequena adição de surfactante iônico para altas concentrações de surfactantes não iônicos é suficiente para fornecer uma camada de adsorção quase saturada, podendo tornar a estabilização da emulsão mais eficiente. O surfactante não iônico pode suprimir a coalescência, mas não pode prevenir a floculação, enquanto o surfactante iônico retarda o desenvolvimento da floculação^{116a}, pela repulsão eletrostática. Pode-se observar pela Figura 3, a região de estabilidade do filme.

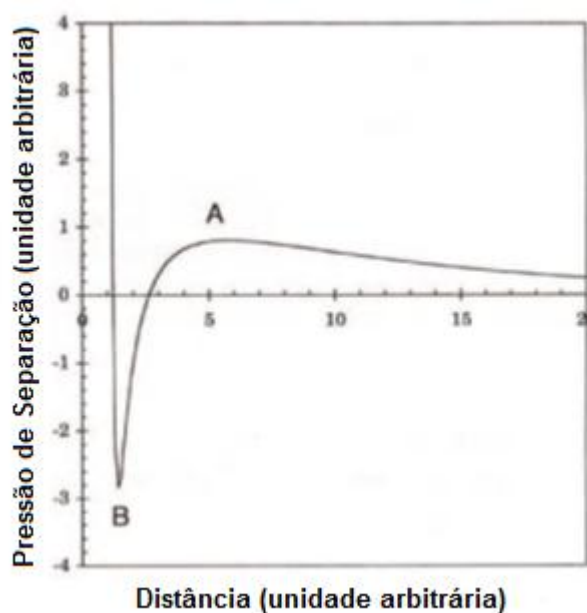


Figura 3: Típica pressão de separação isotérmica mostrando um máximo (A) e um mínimo (B); o filme é instável entre os pontos A e B.

Fonte: Claesson et al., 2001⁸⁸.

3.4.4 Mecanismos de Desestabilização das Emulsões

Apesar da existência de muitos estudos fundamentais relacionados à estabilidade das emulsões, a extrema variedade e complexidade dos sistemas envolvidos em aplicações específicas, frequentemente levam a indústria do petróleo a atingir resultados aplicáveis tecnologicamente sem desenvolver um detalhado entendimento dos mecanismos^{116b}.

A desemulsificação pode ser resumida em quatro fenômenos ocorrendo sequencialmente ou simultaneamente; eles são: floculação e/ou agregação, sedimentação, coalescência e separação de fases. A eficiência depende da adequação do desemulsificante com o tempo de residência, da concentração e da estabilidade da emulsão, da temperatura, do vaso de processo e da mistura, todos os quais afetam os agregados antes da coalescência ocorrer^{107b}.

A investigação da cinética da desemulsificação química é complicada pela interação de três principais efeitos, são eles: deslocamento do filme asfáltico da interface óleo/água pelo desemulsificante^{117,118}, floculação e coalescência das gotículas¹¹⁸.

O processo de desemulsificação química de emulsões envolve a aceleração da floculação bem como a aceleração da ruptura do filme. Quando duas gotículas se aproximam devido às forças gravitacionais, convecção térmica ou agitação, o filme de intervenção da fase contínua será drenado. As tensões de cisalhamento que se formam na película, associada com a drenagem tendem a concentrar as moléculas de surfactante naturais do lado de fora do filme e deixar uma menor concentração no interior do filme. Um gradiente de tensão interfacial será criado, com alta tensão interfacial no interior do filme e baixa tensão interfacial no exterior do filme. Quando as moléculas de desemulsificante com tensão interfacial menor do que os surfactantes naturais são adsorvidas na interface, o gradiente de tensão interfacial é criado em direção a drenagem do filme. Mais espaços vazios são então criados e ocupados por moléculas de desemulsificantes fortemente adsorvidas. Dessa maneira, o processo de drenagem do filme uma vez iniciado pela adsorção das moléculas de desemulsificante, continua exponencialmente⁶⁵.

Nos casos em que a separação é dificultada pela alta viscosidade do óleo (fase externa), diluições com hidrocarbonetos leves são realizadas com o intuito

de reduzir a viscosidade do óleo, tornando a separação da água do óleo diluído possível. Tanques de decantação, centrífugas e/ou ciclones são também usados nas plantas operacionais. A adição de um diluente também reduz a viscosidade do óleo, auxiliando ainda mais na remoção da água e dos sólidos. Extensivas pesquisas têm sido conduzidas para determinar como a natureza e a quantidade do diluente afeta a habilidade da fase contínua em estabilizar as emulsões¹¹³.

Aquecimento pode aumentar a desestabilização de emulsões estáveis no petróleo, nas quais as parafinas desempenham um papel importante. Isto é mais comumente encontrado em óleos altamente parafínicos, no Mar do Norte. Com óleos asfáltênicos ou altamente aromáticos, o aquecimento tem menos efeito na estabilidade das emulsões, a menos que a viscosidade e a densidade da barreira interfacial e da fase contínua sejam consideravelmente reduzidas^{107a}.

Stockwell et al. (1984)¹¹⁹ mostrou que o aquecimento afetou a estabilidade da emulsão de petróleos do Mar do Norte, mas não afetou as emulsões dos petróleos asfáltênicos canadenses. Este fato foi relacionado com a cristalização das parafinas no óleo do Mar do Norte e à ausência de parafinas nos óleos canadenses.

Neumann e Paczynka-Lahme (1996)¹²⁰ mostraram que com o aumento da temperatura, os filmes interfaciais com asfaltenos permanecem intactos, mas com resinas a estabilidade aumenta. Em altas temperaturas, resinas formam líquidos cristalinos liotróficos para vários óleos testados em 90°C. Sugere-se que filmes estáveis são considerados visco-elásticos¹²¹. A quebra de emulsões com alto conteúdo de resinas não é fácil por causa da formação ou cristais líquidos hexagonais ou lamelares na interface em altas temperaturas¹²⁰.

3.5 TRATAMENTO E LEGISLAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA NO CENÁRIO NACIONAL E MUNDIAL

Arthur et al. (2005)¹²² indicou que, a indústria de óleo e gás possui quatro opções para gerenciar a água produzida, sendo estas: a injeção da água produzida no interior da formação da qual o petróleo é produzido ou remanejada para outra formação; tratamento da água produzida para satisfazer as regulações de descarga e então poder descartá-la no ambiente; tratamento da água produzida para satisfazer a qualidade requerida para uso nas operações

dos campos de gás e óleo e, por fim, tratar a água produzida para atender a qualidade requerida para usos benéficos, tais como irrigação e bebida potável.

Diante destas possibilidades de disposição da água produzida, há uma crescente restrição imposta pela legislação ambiental, que exige um processamento prévio da mesma. A água é separada do óleo e tratada para que atinja um teor residual de óleo baixo o suficiente para não causar impacto ao meio ambiente. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA n.º 357/2005¹⁰, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, sobre as diretrizes ambientais para o seu enquadramento e ainda estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Dessa forma, propõe que o valor referente para descarte é de até 20 mg/L de óleos e graxas. Em seu art. 43, parágrafo 4.º, informa que o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de resolução específica.

Criada em 2007, em substituição a CONAMA 20/86¹²³, essa resolução específica para águas de produção, de número 393¹¹, em seu Art. 1º, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas *off-shore* de petróleo e gás natural, definindo o padrão de descarte de água com teor de óleos e graxas, parâmetros de monitoramento e outras providências. O descarte de água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Por outro lado, não vinculado a legislação acima, esta água será utilizada para reinjeção em poços de petróleo, se possuir no máximo 5 mg/dm³ de óleos e graxas.

A legislação brasileira (Resolução CONAMA) não leva em consideração as condições do corpo receptor, para o estabelecimento dos valores máximos de concentração dos efluentes, ou seja, não interessa se ele tem um alto fator de dispersão ou não, se tem ou não uma carga de contaminantes.

Se a água produzida for descarregada no ambiente sem tratamento prévio, deliberadamente ou por acidente, ela pode causar severos riscos por contaminação do solo, da água da superfície (mares e lagos) e a da água subterrânea¹²⁴, além de comprometer a vida dos animais presentes nestes ecossistemas^{125,126}.

Além disso, se a água produzida for injetada sem tratamento prévio, o óleo remanescente pode bloquear os espaços porosos da rocha, especialmente os de baixa permeabilidade. Isto pode ocorrer, em especial, porque as frações pesadas do óleo que permanecem na água podem formar borras ou fixar partículas inorgânicas nas paredes dos espaços porosos, que em outras condições fluiriam sem obstáculos⁴⁸. Pode ocorrer também incompatibilidade entre a água que está sendo injetada e a água do aquífero provocando a formação de sais que poderá dificultar a injetividade⁸.

A profundidade da injeção da água produzida também não é uma solução. No Noroeste da Turquia, há aproximadamente 40 poços de produção de óleo e gás, os quais fornecem pequenas quantidades de água produzida a cada dia. Neste local, a água produzida que é descarregada no poço profundo, como forma de disposição final, está chegando até o nível do solo, logo após a injeção no interior do poço. Isto significa que realmente a profundidade de injeção no poço não pode ser uma solução para a disposição final da água produzida. Por esta razão, as águas residuais devem ser tratadas antes de serem injetadas ou descartadas para o meio ambiente³⁸.

O óleo como principal constituinte da água produzida pode apresentar-se sob quatro formas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm ; para Srijaroonat et. al. (1999)⁴⁴, esse tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos mecânicos, como sedimentação por gravidade (separador API “American Petroleum Institute”), “Skimming”, flotação por ar dissolvido (Dissolved Air Flotation - DAF), eletroflotação, coalescência e centrifugação.

Os flotadores apresentam alta eficiência de separação, principalmente os que operam a ar dissolvido; possuem, entretanto, baixa capacidade de tratamento por área instalada, da ordem de 10 (m^3/h)/ m^2 , ou seja, cada metro quadrado de equipamento instalado é capaz de tratar apenas 10 m^3/h de efluente. Em instalações *offshore*, o uso de equipamentos deste porte é inviável, devido à falta de espaço. Além disso, o crescente volume de água produzida em função do amadurecimento dos poços aumenta a demanda de capacidade de processamento das plantas¹⁵. Surge então a necessidade de desenvolvimento

de equipamentos que associem alta eficiência, grande capacidade de tratamento e que ocupem, sobretudo, pequena área quando instalados.

O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm (emulsões instáveis), também pode ser removido por processos gravitacionais; contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes, no entanto, são mais aplicadas técnicas de separação química como floculação, eletroquímica¹²⁷, precipitação por ar dissolvido¹²⁸, eletrofloculação e coagulação.

De acordo com Stewart e Arnold (2009)^{59b}, os equipamentos que operam segundo o método gravitacional, conseguem tratar gotas com tamanho mínimo de 100 μm . O método por placas coalescedoras consegue tratar emulsões com gotas de tamanho a partir de 30 μm . Os hidrociclones permitem o tratamento em emulsões com tamanhos a partir de 15 μm e os equipamentos que trabalham com flotação e centrífugas removem gotas de até no mínimo 10 μm . Abaixo destes valores, é necessário o uso de processos avançados de separação, associados a produtos químicos.

Os dispositivos de separação mecânica descritos anteriormente, não alcançam uma separação total de 100% dos hidrocarbonetos. A água produzida que será retirada desses equipamentos conterá 0,1 a 10% vol. de hidrocarbonetos dissolvidos e dispersos^{59b}. Além disso, o tratamento da água produzida, feito no convés das unidades de produção, utilizando estes equipamentos, implica no uso de vasos de grande volume e peso em uma área em que a disponibilidade de espaço é crítica, principalmente com o crescente aumento da capacidade de produção por unidade, aumentando ainda mais a necessidade da realização de atividades com menor grau de impacto ambiental¹³.

Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais, tais como extração com solventes, e/ou emprego do tratamento biológico^{45,129}, isto é a degradação do petróleo¹³⁰.

O tratamento biológico é frequentemente usado para adequar a água produzida, devido a sua eficácia e viabilidade econômica. Muitos experimentos de escala piloto têm sido executados sob condições aeróbicas, tais como, lagoas

de estabilização¹³¹, filtro biológico aerado¹³², sistema de reatores em batelada (Sequencing Batch Reactor – SBR)¹³³, e ainda alguns reatores que trabalham em condições anaeróbicas¹³⁴. Em adição, muitas metodologias têm sido empregadas previamente para melhorar a biodegradabilidade da água produzida, incluindo, processo Fenton, oxidação com ozônio e micro-eletrólise (ME)¹³⁵.

Mas ainda, todas as técnicas descritas acima apresentam limitações para separar gotas com diâmetros menores que 20 μm . Devido a sua estabilidade, algumas destas são impossíveis de quebrar por meios químicos⁵⁸.

De acordo com Bastidas (2007)¹³⁶, a separação de gotas muito pequenas só é possível com a adição de grandes quantidades de aditivos às altas temperaturas e com longos tempos de residência, com provável uso de campos eletrostáticos, acarretando aumento de custos operacionais e superação de desafios tecnológicos. Os custos com agentes desemulsificantes podem encarecer entre 5 a 10 vezes, quando o tamanho de gotas é pequeno.

Os processos de separação por membranas (PSM), desenvolvidos nos últimos trinta anos, são uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis^{38,44,129}.

Para a água produzida como efluente de um separador trifásico, espera-se um diâmetro de gotícula de óleo de no máximo 250-500 μm e um teor de óleo de 1000-2000 mgL^{-1} , que pode ser utilizado como referência na ausência de dados de campo. Após a primeira fase de retirada do óleo bruto, um diâmetro de gotas de óleo de 30 μm e nível de petróleo a menos de 100 mgL^{-1} pode ser assumida para a corrente de alimentação da água produzida no equipamento de tratamento final^{59b}.

Compostos orgânicos da água produzida (e alguns metais pesados) aderem nos poros médios de superfícies de carbono. Carbono ativado pode remover BTEX solúvel, mas argilas organofílicas podem remover hidrocarbonetos livres. Quando essas argilas são usadas em conjunto com carbono ativado a concentração de hidrocarbonetos cai abaixo dos padrões de qualidade da água¹³⁷. Também algumas pérolas de copolímeros (metacrilato de metila – MMA e divinilbenzeno – DVB) podem reduzir o conteúdo de óleo em 85%¹³⁸.

E ainda uma planta de tratamento de água produzida deve englobar não somente a retirada dos hidrocarbonetos, mas também a remoção do material particulado presente, através de filtração; remoção do oxigênio dissolvido na água, que pode ser feita pelo processo de desaeração química ou física e a eliminação de microorganismos pela utilização de biocidas. Em alguns casos, os sistemas de tratamento de água também apresentam Unidades de Remoção de Sulfato (URS), a fim de evitar a ocorrência de incrustações¹³⁹.

Hansen & Davies (1994)⁴⁶ estudaram algumas tecnologias para o tratamento de água de produção originada em reservatórios de óleo e gás: troca iônica para a remoção de metais pesados, adsorção em zeólitas sintéticas¹⁴⁰, adsorção em coluna utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada⁴⁸, filtração em membrana, arraste por gás ou vapor, adsorção com carvão ativado (com a posterior regeneração deste carvão por oxidação com ar úmido) e tratamento biológico para remover a matéria orgânica dissolvida. No entanto, eles observaram que a maioria dos tratamentos estudados não foram suficientemente eficiente para remover todos os grupos de componentes “indesejáveis” presentes na água de produção.

O sucesso do tratamento da água produzida geralmente requer uma série de operações de pré-tratamento para remover diferentes contaminantes. E novamente diferentes técnicas de separação, estão sendo estudadas, para a remoção de óleo, graxa e sólidos em suspensão da água produzida, incluindo a filtração com casca de noz, separação por gravidade tipo fluxo cruzado comprimido e, microfiltração e ultrafiltração com cerâmica de fluxo cruzado¹⁴¹. A remoção de compostos orgânicos da água produzida pode ser realizada pela adsorção, pelo uso de bioreatores, wetlands, ultrafiltração¹²⁹, nanofiltração e osmose reversa^{38,129}.

Da mesma forma que para o emprego dos métodos de separação gravitacional, há uma grande dependência dos tamanhos das partículas, as técnicas abordadas acima também apresentam essa dependência, como é apresentado na Figura 4.

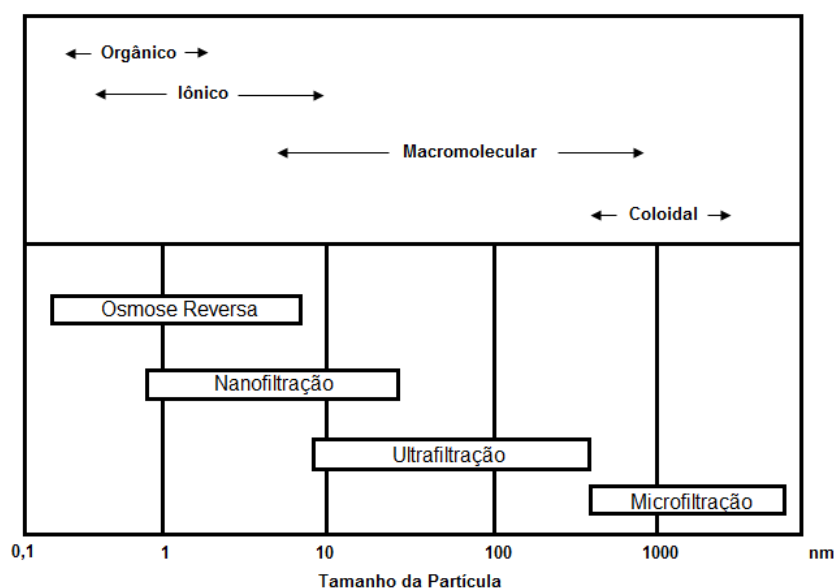


Figura 4: Processos de membrana para diferentes intervalos de tamanhos de poros.

Fonte: Madaeni, 1999¹⁴². (modificada)

A maioria das tecnologias desenvolvidas e descritas anteriormente fundamentam sua eficiência na capacidade de remoção dos hidrocarbonetos dispersos, em especial, dos óleos e graxas. Nesta categoria de compostos dispersos está incluído o parâmetro do Teor de Óleos e Graxas (TOG), que consiste hoje no parâmetro ambiental regulador⁴³.

O TOG pode ser monitorado por meio de diversas técnicas, devido à larga faixa de características físico-químicas dos componentes dentro dos óleos brutos e produtos associados. Os procedimentos analíticos podem ser divididos em duas classes: primeiro nos procedimentos integrais os quais envolvem a gravimetria e as técnicas espectroscópicas de infravermelho, colorimetria e fluorescência e em seguida os procedimentos diferenciais, os quais envolvem a cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Cada uma destas técnicas pode analisar total ou parcialmente os constituintes existentes na água produzida das plataformas de petróleo *offshore*¹⁴³.

Para o presente trabalho, essas análises foram realizadas empregando-se a metodologia baseada em uma extração com clorofórmio e posterior determinação por espectrofotometria UV/Vis, que calcula a concentração média de hidrocarbonetos detectados na linha de 400 nm. Este comprimento de linha

corresponde a uma determinação média de hidrocarbonetos. Mesmo não consistindo o método oficial do CONAMA, a espectrofotometria é válida, e foi mais adequada para o cumprimento dos objetivos deste estudo, dado sua rapidez e praticidade, face ao grande número de análises que foram necessárias.

O protocolo padrão para a determinação de óleos e graxas em águas poluídas é o procedimento de gravimetria baseada na extração líquido-líquido. O estudo pioneiro para a determinação de óleos e graxas em água utilizando espectrometria no infravermelho foi baseado em extração com tetracloreto de carbono (CCl_4)¹⁴⁴.

O uso de hidrocarbonetos clorados é indesejável, devido aos seus efeitos devastadores sobre a camada de ozônio. O uso de extração com fase sólida¹⁴⁵, oferece uma interessante alternativa a extração líquido-líquido provendo uma drástica redução da quantidade de solventes orgânicos utilizadas nas análises gravimétricas de amostras de água contaminada¹⁴⁵. Adicionalmente, o uso de forno microondas consiste em uma rápida maneira de melhorar os procedimentos analíticos que incluem etapa térmica¹⁴⁶. Recentemente a metodologia de microondas assistido tem sido proposta para a extração de poluentes orgânicos e sedimentos com subsequente análise por cromatografia¹⁴⁷.

O resultado da determinação do teor de óleos e graxas é função do método utilizado. A determinação é também dependente do método utilizado para amostragem, preservação e procedimento de extração. O parâmetro TOG por ser de grande relevância para o controle operacional da plataforma é monitorado diariamente, sendo também monitorado semanalmente através de análises por gravimetria⁴³.

Diversos países estabeleceram um limite máximo para o teor de óleo na água produzida. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency (EPA) regulamenta que a descarga de água de produção em mar aberto deve conter uma concentração de óleos e graxas menor que 29 mgL^{-1} (média mensal) e 42 mgL^{-1} (máxima diária). No Golfo Árabe, a convenção do Kwait definiu um descarte de água produzida com uma média mensal de TOG máxima de 40 mgL^{-1} ⁴³. Devido à importância das questões ambientais, muitos países têm implementado padrões regulatórios mais restritivos para o descarte de água produzida. O limite médio mensal para descarte de óleos e graxas e demanda

química de oxigênio, prescrito pela república popular da China são de 10 e 100 mgL⁻¹, respectivamente³⁷.

A Tabela 4 mostra os limites de óleo padronizados das águas produzidas para descarte em diversos países^{59a}.

Tabela 4: Quantidades limites de óleo nas águas de produção de diversos países.

Países	Limite de TOG para descarte
Equador, Colômbia e Brasil	30 mg/L
Argentina e Venezuela	15 mg/L
Indonésia	25 mg/L
Malásia e Oriente Médio	30 mg/L
Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim	50 mg/L
Mar do Norte e Austrália	30 mg/L
Tailândia	50 mg/L
Estados Unidos	29 mg/L

Fonte: Arnold e Stewart, 2009 (modificada)^{59a}.

Os processos desenvolvidos para o tratamento de água produzida, em âmbito internacional, também são interessantes e apresentam algumas peculiaridades, inerente as localidades. Por exemplo, a planta de processamento de gás de *Ormen Lange* que está situada em *Nyhamna* na ilha de Gossa no Oeste da Noruega. Esta planta recebe e processa a água, o gás e o condensado dos gasodutos do campo *Offshore* de gás *Ormen Lange* a 100 quilômetros da costa, no mar do norte. A água produzida da planta de processamento *onshore* é diluída com água de arrefecimento no interior do sistema da *Ormen Lange*, antes de ser descarregada no ambiente das águas costeiras ao redor, por um único emissário. A tecnologia de Polímero Macro-poroso de Extração (*Macro Porous Polymer Extraction – MPPE*) é combinada com o tratamento biológico para reduzir os hidrocarbonetos dispersados e dissolvidos, com 99% de remoção e é utilizado na planta de processamento de gás de *Ormen Lange*. A tecnologia MPPE juntamente com o tratamento biológico pode remover a maioria dos hidrocarbonetos alifáticos, BTEX, HPA's e alguns compostos polares incluindo alquil-fenóis para uma extensão limitada^{148,149}.

Já o tratamento da água produzida no campo petrolífero de Daqing, na China inclui principalmente processos de decantação e filtração. Tanques são

populares nos processos de decantação nos campos de petróleo devido a seu fácil gerenciamento, operação estável e baixo custo, porém para alcançar uma separação eficiente equipamentos, tais como hidrociclone, tanques de flotação e coalescência são adotados em conjunto com os tanques¹⁵⁰.

Em um determinado campo petrolífero na região sub-saariana da África, o tratamento da água produzida tem o potencial de auxiliar a aliviar a demanda crescente de água para a irrigação e para a pecuária. Nessa região os sistemas de tratamento por zonas úmidas construídas consistem em uma opção para a adequação da água as necessidades declaradas. Estes sistemas podem ser designados para a retirada de compostos ou elementos específicos da água produzida que requerem tratamento para atender as diretrizes de qualidade no uso da água. Estes compostos incluem óleos e graxas, Fe, Ni e Zn¹⁵¹.

3.6 ULTRASSOM

Ultrassom (US) pode ser definido como ondas mecânicas de frequências mais elevadas do que a máxima frequência perceptível pelo ouvido humano, compreendendo, portanto, as frequências maiores do que 16 kHz. A extremidade superior do intervalo de frequência é limitado somente pela habilidade para gerar os sinais: frequências em GHz tem sido utilizadas em algumas aplicações. As ondas de US se propagam em meio líquidos, sólidos e gasosos e para que essa transmissão ocorra é necessário que o meio empregado tenha propriedades elásticas^{152,153}.

O ultrassom pode produzir efeitos químicos e mecânicos no meio, no qual é aplicado. Os efeitos mecânicos ocorrem se a movimentação da fonte de US (corpo de vibração) se comunica com as moléculas do meio, de forma que cada molécula, transmite o movimento para as moléculas adjacentes antes de retornar para a posição inicial¹⁵³

Ultrassom pode ser dividido em dois diferentes intervalos de frequência. Altas frequências (100 kHz – 1 MHz) e baixas potências ($< 1 \text{ Wcm}^{-2}$) consiste em uma faixa aplicada em análises não destrutivas para avaliação de qualidade. Ao contrário, o intervalo de baixas frequências (16-100 kHz) e altas intensidades ($10\text{-}1000 \text{ Wcm}^{-2}$) é aplicado para alterar propriedades químicas e físicas da matéria¹⁵⁴.

3.6.1 Propriedades do Ultrassom

3.6.1.1 Pressão Acústica

No plano, a fonte das ondas sonoras, está vibrando de forma senoidal com o tempo, e para frente e para trás no espaço ao redor da posição inicial $x = 0$. Esta vibração conduz a produção de uma onda sonora na região $x > 0$. Esse deslocamento da fonte plana com respeito a $x = 0$ pode ser escrita como (Equação 6)¹⁵⁵:

$$x(t) = A \cos(2\pi ft + \varnothing_0) \quad \text{Equação 6}$$

Na qual, f é a frequência, A é a amplitude, \varnothing_0 é a fase inicial e t é o tempo. A pressão do meio de propagação é uma função de x e t e flutua ao redor da pressão atmosférica. E definimos, então, a pressão acústica ($p(x,t)$) como o excesso da pressão total em relação a pressão atmosférica, expressa pela Equação 7¹⁵⁵:

$$p(x,t) = P_0(x) \cos(kx - \omega t) \quad \text{Equação 7}$$

Na qual, $P_0(x)$ é a pressão de amplitude acústica, k é o número de onda, e ω é a frequência angular¹⁵⁵.

3.6.1.2 Coeficiente de Atenuação

O coeficiente de atenuação α descreve a energia transferida da onda sonora para o meio principalmente através dos processos de absorção e espalhamento. A absorção converte energia acústica irreversivelmente em aquecimento via atrito viscoso¹⁵⁵.

3.6.1.3 Intensidade

A intensidade é a medida da energia sonora produzida pelas ondas. No sentido mais estrito, a intensidade é a quantidade de energia transportada por segundo por unidade de área pela onda¹⁵⁶.

Em geral, um aumento da intensidade irá prover um aumento dos efeitos sonoquímicos¹⁵⁶. De acordo com Lamminen et al. (2004)¹⁵⁷ aumentando a intensidade do sistema, aumenta-se o número de bolhas de cavitação formadas e aumenta o tamanho da zona de cavitação devido à alta pressão de amplitude das ondas sonoras com o aumento da intensidade. Também a turbulência hidrodinâmica aumenta com o aumento da intensidade.

3.6.1.4 Impedância Acústica

A impedância acústica específica é definida através da razão: $Z = P/v$, e para tais ondas é numericamente igual o produto da densidade do meio (ρ) no equilíbrio e a velocidade de propagação de onda (c)¹⁵⁸ (Equação 8):

$$Z = \rho c \quad \text{Equação 8}$$

A impedância acústica é utilizada para definir o coeficiente de reflexão quando ondas são transmitidas de um meio para outro; de forma que quanto maior a diferença de impedância entre os meios, maior será o coeficiente de reflexão¹⁵⁸ (Equação 9).

$$R = (Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1) \quad \text{Equação 9}$$

A seguir tem-se a Tabela 5 com os valores de impedância acústica de alguns materiais, que foram aplicados no presente trabalho.

Tabela 5: Importantes propriedades acústicas dos materiais utilizados no trabalho.

<i>MATERIAL</i>	<i>DENSIDADE</i> <i>(10³ kgm⁻³)</i>	<i>IMPEDÂNCIA ACÚSTICA</i> <i>(10⁶ kgm⁻².s)</i>
ÁGUA	1,0	1,48
VIDRO	3,6	15,4
COBRE	8,9	42
AÇO	7,85	46,5
TEFLON	2,2	3,0

Fonte: Pangu e colaboradores, 2004 (modificada)¹⁵⁹.

3.6.1.5 Velocidade de Propagação do Som

A velocidade do som é característica do meio. As ondas sonoras se propagam mais rapidamente em sólidos do que em gases. Na temperatura de 20 °C o som se propaga no ar à 344 ms⁻¹ na pressão atmosférica normal. Ainda, a velocidade do som é maior em líquidos do que em gases¹⁶⁰.

Para um gás ideal a velocidade da onda sonora c pode ser computada por (Equação 10)¹⁶⁰:

$$c = (\gamma RT)^{1/2} \quad \text{Equação 10}$$

Na qual, γ é a constante do gás (razão entre os calores específicos c_p e c_v) e, R é a constante termodinâmica do gás e T é a temperatura absoluta¹⁶⁰.

Uma simples relação, tal como a equação 10 não existe para a velocidade acústica em líquidos, mas a velocidade de propagação depende da temperatura do líquido e, em menor grau, da pressão. A velocidade do som é aproximadamente 1461 ms⁻¹ em água desaerada¹⁶⁰.

Para sólidos a velocidade de propagação pode ser encontrada aproximadamente por¹⁶⁰ (Equação 11):

$$c = (E/\rho)^{1/2} \quad \text{Equação 11}$$

Na qual, E é o módulo de elasticidade do material e ρ é a densidade do material¹⁶⁰.

3.6.2 Fenômenos Envolvidos na Aplicação do Ultrassom

As vibrações ultrassônicas penetram em diferentes regiões de um sistema multifásico e atingem áreas da interface que são inacessíveis em outros métodos de separação. A ruptura de agregados de partículas sólidas, o aparecimento de erosões e fraturas em filmes ligados a partículas e seu deslocamento, ocorrem sob o efeito de oscilações cavitacionais de bolhas e choque de ondas¹⁶¹.

3.6.2.1 Cavitação Acústica

A respeito da atuação do ultrassom pode-se propor especificamente dois fenômenos que se manifestam e promovem os efeitos identificados. Em primeira instância, e muito difundido observa-se a ocorrência de cavitação acústica.

Como qualquer onda sonora, o ultrassom é transmitido em um meio, através de ondas que alternadamente comprimem e expandem a estrutura molecular deste meio pelo qual percorrem, de forma a constituir um ciclo. Na etapa de compressão, as ondas exercem uma pressão positiva no líquido que as suportam, comprimindo as moléculas, enquanto que, no momento da expansão exercem uma pressão negativa, expondo as moléculas a um movimento contrário, de dispersão. Na etapa de rarefação (expansão) microbolhas ou cavidades contendo o líquido vaporizado ou gases previamente dissolvidos no líquido são formadas. Durante o subsequente colapso destas bolhas, na etapa de compressão do ciclo, altas energias são geradas no interior das bolhas (Figura 5), envolvendo pressões de centenas de atmosferas e temperaturas de milhares de graus em pontos localizados no líquido, e que são responsáveis pelos efeitos na sonoquímica. Os efeitos químicos e mecânicos do colapso das bolhas serão absorvidos em duas regiões distintas: dentro da própria bolha, que pode ser identificado pela elevação da temperatura e da pressão e nas imediações da bolha, no qual a onda de choque produzida em colapso irá criar enormes forças de cisalhamento¹⁵². a cavitação ocorre geralmente em torno de 20 a 1000 kHz¹⁵⁶.

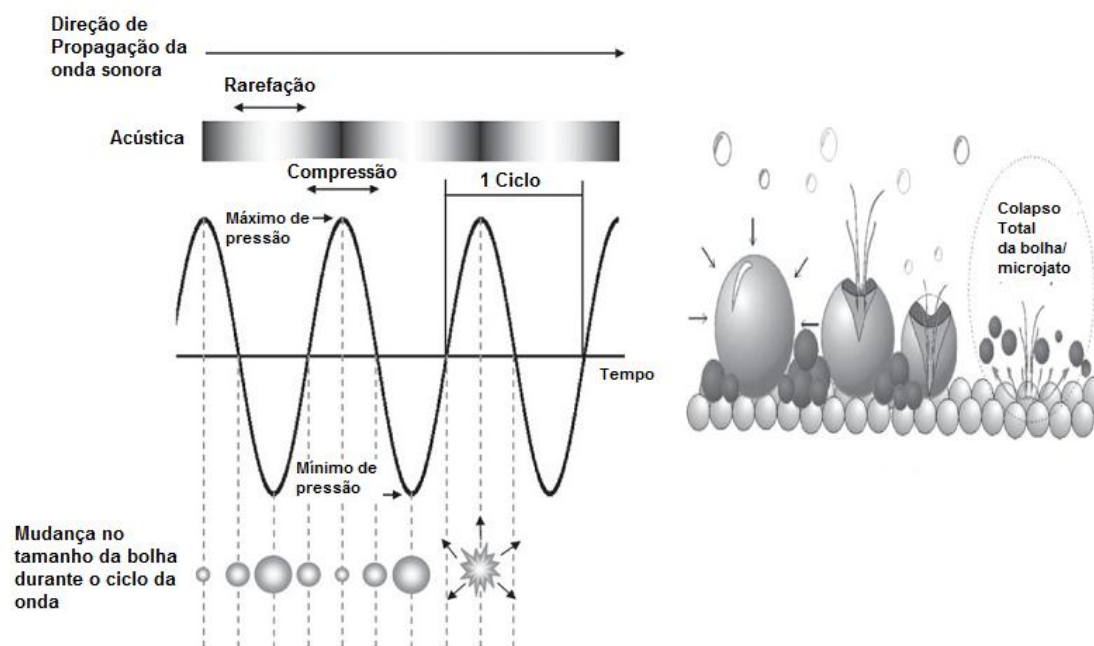


Figura 5: Esquema representando o fenômeno de cavitação.

Fonte: Priego-capote, 2007¹⁶².

A implosão das bolhas produz temperaturas e pressões extremamente altas, estimadas em aproximadamente 5000 °C e 2000 atm, respectivamente. Porém, como o tamanho das bolhas é muito menor que o volume total de líquido, o aquecimento produzido é rapidamente dissipado, de forma que não há nenhuma mudança apreciável nas condições do meio^{163,164}.

O crescimento da cavidade depende da intensidade do som. Ultrassom de alta intensidade pode expandir a cavidade tão rapidamente durante a fase de pressão negativa do ciclo que ela nunca será contraída na etapa de pressão positiva. Para o ultrassom de baixa intensidade o tamanho da cavidade oscila em fases com os ciclos de expansão e compressão. A área superficial da cavidade produzida pelo ultrassom de baixa intensidade é ligeiramente maior durante o ciclo de expansão, se comparado ao ciclo de compressão. Nestes casos, em muitos ciclos as cavidades crescem lentamente¹⁶⁵.

Embora frequências altas possam ter maior número de bolhas de cavitação colapsando com o tempo, elas são menores e possuem um colapso menos energético¹⁶⁶. De acordo com Mason e Lorimer (1988)¹⁵² um aumento da frequência ultrassônica diminui a produção e a intensidade da cavitação em

líquidos. Dessa forma, acredita-se que baixas frequências tem maior eficiência em limpeza que as de alta frequências^{152,156}.

O crescimento da cavidade pode eventualmente atingir um tamanho crítico, no qual pode eficientemente absorver energia do ultrassom. O tamanho crítico depende da frequência das ondas de ultrassom. Em 20 kHz, por exemplo, o tamanho crítico é cerca de 170 μm de diâmetro. Uma vez que a cavidade aumentou rapidamente, a absorção de energia do US não é tão eficiente. Sem essa energia absorvida, a cavidade não pode mais se sustentar. O líquido avança e a cavidade implode tem-se então a cavitação inercial ou transiente¹⁵⁵.

Quando um líquido é irradiado por ondas ultrassônicas, o fenômeno de cavitação se manifesta a partir do momento em que a amplitude da pressão do ultrassom atinge um mínimo, isto é, a partir do momento em que o sistema atinge um determinado nível de energia¹⁵⁶. Este é conhecido como o limiar de cavitação. Vários critérios são utilizados para definir o início da cavitação, a detecção visual das bolhas, o início do barulho da cavitação, e uma abrupta mudança nas propriedades de transmissão das ondas ultrassônicas no líquido ou no volume do mesmo. No entanto, isto não é sempre aparente¹⁶⁶.

O mecanismo de compreensão dos fenômenos acústicos acontece, a princípio, pela formação de núcleos, e que constituem na maioria dos casos em gases dissolvidos. Outra possibilidade para a formação de núcleos, consiste na adição deliberada de partículas sólidas no líquido, em geral, a água, dado que observa-se o crescimento das bolhas de cavitação sobre partículas sólidas hidrofóbicas adjacentes ao líquido. Dessa forma, a predição das propensões das espécies líquidas à cavitação obviamente requer a previsão do seu conteúdo de núcleos¹⁶⁶.

Quando a cavitação, ocorre em um líquido perto de uma superfície sólida, a dinâmica do colapso das cavidades muda significativamente. Em líquidos puros, a cavidade mantém a forma esférica durante o colapso, e os arredores uniformes. Entretanto, próximo a uma fronteira sólida, o colapso da cavidade é mais assimétrico e produz jatos de alta velocidade que podem atingir 400 kmh^{-1} . esses efeitos mecânicos são conhecidos como microjatos, os quais são responsáveis, por exemplo, pela diminuição dos tamanhos das partículas por cisalhamento, alisamento e escavação da superfície da partícula. Sob certas condições, o impacto dos jatos na superfície sólida é muito forte, e pode resultar

em sérios danos para zonas de impacto e produzir novas regiões expostas, que são superfícies altamente reativas¹⁵³.

A respeito da cavitação, alguns fatores precisam ser considerados e que influenciam na intensidade deste fenômeno no ambiente do processo.

Sobre a presença e a natureza dos gases presentes, tem-se que quanto maior o conteúdo destes, menor a limiar para o início da cavitação, isto, talvez, pelo efeito desta quantidade na estabilidade dos núcleos de ar. Além disso, gases que apresentam maior calor específico poderão transferir maior energia para o meio, que portanto, estará disponível para o fenômeno da cavitação. No entanto, gases com alta solubilidade reduzem o efeito de cavitação, dado a redissolução dos gases das microbolhas^{166,167}.

O limiar para o início da cavitação depende substancialmente da pressão hidrostática somente quando o conteúdo de gás na solução é alto. Entretanto, outros trabalhos mostraram que ocorre um aumento deste limiar quando há uma aumento da pressão hidrostática, mesmo para líquidos parcialmente desgaseificados¹⁶⁶.

Assim, também a ocorrência da cavitação torna-se mais difícil em líquidos mais viscosos, isto é, o limiar de cavitação aumenta com o aumento da viscosidade dos líquidos em que se aplicam as ondas ultrassônicas. Este efeito pode estar relacionado com a restrição a mobilidade e ao crescimento dos núcleos imposta pelos líquidos de alta viscosidade. Nesses casos, as forças coesivas entre as moléculas do líquido são maiores que a pressão negativa produzida no ciclo de rarefação, dificultando a cavitação e exigindo então uma potência de amplitude maior para desenvolvê-la¹⁶⁶⁻¹⁶⁸.

A frequência do ultrassom também desencadeia um efeito significativo no processo de cavitação. Em frequências elevadas, a cavitação é reduzida, dado que os ciclos de expansão e compressão ocorrem em curto período de tempo, não permitindo a formação da bolha, ou a implosão, respectivamente¹⁶⁶⁻¹⁶⁸.

A limiar para a ocorrência da cavitação está diretamente relacionada com o tempo de irradiação, dado que esta diminui com o aumento deste tempo, presumidamente devido ao tempo finito requerido para o crescimento do núcleo, ou o tempo para que um núcleo à deriva, entre novamente na parte apropriada do campo de ultrassom¹⁶⁶.

Por fim, a cavitação depende consideravelmente da temperatura e dos efeitos evidenciados por ela. Com o aumento da temperatura, haverá um aumento da pressão de vapor do meio, que facilita a cavitação, no entanto, mais vapor entrará na bolha, conduzindo a uma implosão menos impactante. Ao contrário, em temperaturas mais baixas, observa-se o aumento da viscosidade e da tensão superficial do líquido e a diminuição da pressão de vapor, aumentando o limiar da cavitação^{156,166,168}.

A cavitação como descrito então, pode diminuir a estabilidade das emulsões através do rompimento do filme interfacial, devido ao impacto ou pressão gerada pelo campo de ondas estacionárias. Este fenômeno proporciona energia suficiente para ultrapassar a barreira energética imposta pelas películas na interface das partículas, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas.

3.6.2.2 Ondas Estacionárias

Outro fenômeno ou ocorrência identificados em locais de aplicação de ultrassom, consiste nas ondas estacionárias.

Quando coloca-se um perfeito refletor perpendicular à direção de propagação da onda, deixando a onda incidente ser superposta por outra onda viajando na direção oposta, dessa forma tem-se uma onda estacionária¹⁶⁹ (Figura 6).

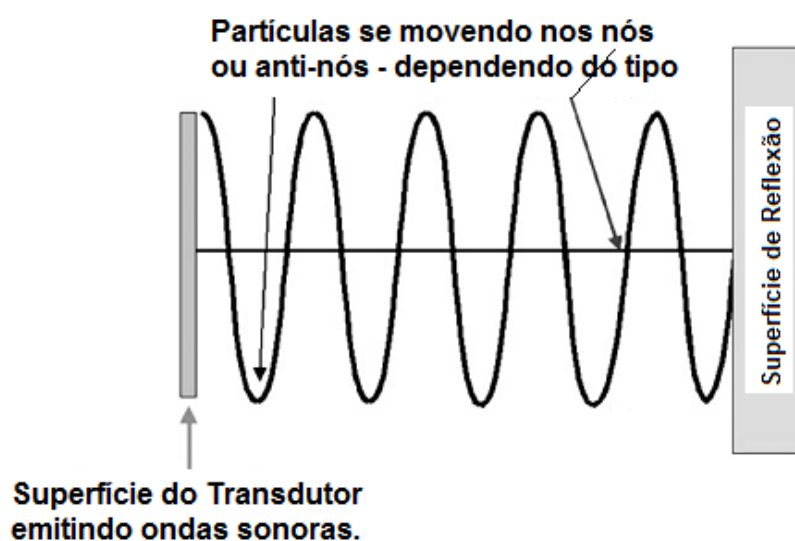


Figura 6: Onda estacionária.

Fonte: Mason, 2007 (modificada)¹⁷⁰.

A equação para onda estacionária é simplesmente a adição de duas ondas viajando em direções opostas e é dado por¹⁷¹ (Equação 12):

$$p(x,t) = e^{i\omega t}(Ae^{-i\kappa x} + Be^{i\kappa x}) \quad \text{Equação 12}$$

Na qual, $i = (-1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, $\kappa = \omega/c$ é o número de onda, e A e B são as amplitudes máximas das ondas direta e inversa, respectivamente¹⁷¹.

A interferência entre dois planos de ondas resulta na formação de uma zona paralela de amplitude estacionária de velocidade máxima (velocidade do plano antinodal) e velocidade zero (velocidade do plano nodal). Os planos nodais estão em intervalos de meio comprimento de onda com os planos antinodais que estão equidistantes entre eles. A velocidade máxima resulta em um mínimo de pressão e vice e versa, por isso, pressão dos nós coincidem com a velocidade dos anti-nós e vice e versa¹⁷¹.

Em um campo de onda estacionária ideal, há duas forças melhorando a agregação das gotículas nos nós ou nos anti-nós de pressão do plano. As forças do corpo (forças que atuam nas gotículas individualmente, primárias) e forças entre gotículas (forças secundárias)¹⁷⁰.

Para gotículas menores do que meio comprimento da onda sonora, a aplicação de campo acústico uni-dimensional resulta em uma força na direção paralela à propagação do campo sonoro. A força acústica primária é dado por^{170,171} (Equação 13):

$$F_{1,ac} = 4\pi a^3 \kappa E_{ac} F \sin(2\kappa y) \quad \text{Equação 13}$$

Na qual, a é o raio da gota, E_{ac} é a média de densidade de energia do campo acústico, e y é a posição relativa do anti-nó. Também, F, o fator de contraste acústico, quantifica as diferentes densidades e compressibilidades entre a gotícula e a fase contínua. É dado por¹⁷¹ (Equação 14):

$$F = [\rho + (2/3)(\rho - 1)/(1 + 2\rho)] - [1/(3\sigma^2\rho)] \quad \text{Equação 14}$$

Na qual, ρ é a razão entre a densidade da gota e a densidade da fase contínua, e σ é a razão entre a velocidade do som através da gota e a velocidade do som através da fase contínua¹⁷¹.

A análise da estabilidade da Equação 14 indica que para gotículas com $F > 0$, os pontos de equilíbrio estável são os nós do campo de onda estacionária e gotículas com $F < 0$, os anti-nós são os pontos de equilíbrio estável. Por isso, as gotículas sujeitas a um campo acústico de ondas estacionárias ressonante serão empurradas para esses pontos de equilíbrio estáveis e serão concentradas nas regiões de localização dos nós e anti-nós dependendo do sinal de F ^{171,172}.

Para emulsões do tipo O/A, o sinal de F é negativo, e portanto, as gotículas de óleo irão se concentrar nos anti-nós das ondas estacionárias¹⁶⁹.

Por outro lado, quando duas gotículas estão próximas, forças entre elas podem ser significantes, tal como a força acústica secundária. Por exemplo, gotículas estão espalhadas no campo acústico e a interação da gota com o campo sonoro da vizinhança de outra gota pode aumentar as forças acústicas secundárias. A força acústica secundária entre duas gotículas esféricas é dado por^{169,171-174} (Equação 15):

$$F_{2,ac} = (\kappa^2 E_{ac} / 2\pi) (1 - y_d/y_i)^2 (V_2 V_1 / r^2) \quad \text{Equação 15}$$

Na qual, V_i é o volume da gota i , r é a distância entre os centros das duas gotas e y é a compressibilidade da fase contínua. A força acústica secundária age ao longo da linha dos centros das duas gotas e, aumenta a magnitude de aproximação das gotas. Dessa forma, espera-se que a força acústica secundária contribua para a coalescência¹⁶⁹.

As gotas também experimentam forças atrativas de Van der Waals¹⁶⁹.

3.6.3 Geração de Ultrassom

Os dispositivos responsáveis pela geração das ondas ultrassônicas são conhecidos como transdutores. Os transdutores ultrassônicos são designados para converter energia mecânica ou elétrica em energia sonora. Transdutores eletromecânicos são mais versáteis e largamente utilizados comparados aos

transdutores mecânicos¹⁵⁶. Tais dispositivos são geralmente constituídos de materiais piezoelétricos e que tem a propriedade de contrair-se e expandir-se de acordo com o campo elétrico aplicado, gerando vibrações em frequências específicas.

Os transdutores podem ser soldados diretamente nas paredes externas de um compartimento, ou pode haver uma peça intermediária que conduza ou concentre a energia vibracional do transdutor, promovendo a transmissão da energia até as paredes do compartimento.

O quartzo foi o primeiro material usado em transdutores, porém, devido a sua fragilidade, foi substituído por outros materiais como titanato de bário. Contudo, estes materiais não podem ser obtidos na forma de cristais grandes, sendo necessária a transformação em cerâmicas, a altas temperaturas¹⁶⁷.

3.6.4 Equipamentos de Ultrassom

Entre vários instrumentos laboratoriais atualmente avaliados para sonoquímica, reatores, banhos, sondas e *cup-horn*, os mais utilizados são os banhos e as sondas, que em geral, operam em frequências fixas dependendo do tipo de transdutor empregado¹⁶².

E eficiência da cavitação na sonda é mais alta do que no banho, porque o sistema da sonda pode introduzir uma intensidade muito maior em uma zona específica. Por outro lado, o número de variáveis pode ser melhor considerado com o banho ultrassônico do que na sonda, já que este inclui um volume de água em seu interior e sua temperatura, e a posição da amostra. Portanto, a sonicação com a sonda pode ser feita em menos tempo e não é necessário controlar cuidadosamente as variáveis como no banho. Dessa forma, a escolha entre o banho e a sonda dependerá dos requerimentos da análise em particular^{162,164}.

O banho de ultrassom, que foi o equipamento empregado neste trabalho é comumente utilizado em laboratórios para finalidades diversas, dentre as quais: limpeza de peças, degaseificação de solventes, agitação de amostras (homogeneização) e reações químicas. Normalmente, constitui-se de uma cuba metálica em cujas faces externas das paredes são soldados os transdutores de ultrassom, e em cujo interior coloca-se água. As peças ou frascos, sobre os quais se quer aplicar ultrassom, são imersos na água contida na cuba²¹.

3.6.5 Aplicações do Ultrassom na Indústria do Petróleo

Os métodos convencionais de tratamento de água embora sejam rápidos, apresentam algumas desvantagens de custo e complexidade na remoção dos inúmeros produtos químicos, nas etapas subsequentes. Métodos físicos incluem tradicionais tanques de decantação, os quais requerem longo tempo de residência e grande espaço físico. Outros métodos físicos envolvem aplicação de campos externos (centrífugo e elétrico), que melhoram a separação de fases, auxiliando a migração, colisão e coalescência das gotículas. E ainda, tem-se o uso de membranas porosas para quebrar as emulsões. Entretanto, dificuldades estão envolvidas em ampliar esses processos e manter uma alta eficiência em larga escala, durante um longo período de tempo; tornando-os de certa forma não adequados para aplicações práticas¹⁵⁹.

Estudos recentes com ultrassom (US) demonstraram a potencialidade de um processo inovador para separação de fases¹⁶¹.

Devido a eficiência dos testes desenvolvidos pela aplicação do campo acústico, este, vem sendo empregado em diversas áreas relacionadas à indústria de petróleo.

Varadaraj (2003)¹⁷⁵ propôs um sistema em que a viscosidade do óleo foi reduzida após o tratamento com US devido à degradação de ácidos naftênicos e asfaltenos. Como não houve controle de temperatura, temperaturas de até 70 °C foram alcançadas devido ao aquecimento gerado durante a aplicação do US.

Pangu e colaboradores (2004)¹⁵⁹ desenvolveram um método para a recuperação da fase óleo a partir de emulsões óleo vegetal em água (O/A). Para a separação foi produzido um campo de ondas estacionárias, com frequência de 680 kHz, em uma câmara acústica retangular preenchida com material altamente poroso. A emulsão foi submetida ao campo de ultrassom durante 20 min. Quando não foi utilizado nenhum tipo de material poroso, observou-se que, com a aplicação de ultrassom, ocorreu um aumento do tamanho de gota da fase óleo e uma migração desta fase para a superfície da câmara. A recuperação do óleo no final do processo foi de 30%. Quando diferentes tipos de preenchimentos foram utilizados como esferas de vidro, alumínio e poliéster, ocorreu uma maior migração das gotas para o interior da câmara. Desta forma, a emulsão ficou mais

exposta ao campo de ondas estacionárias, aumentando a eficiência de recuperação do óleo. A recuperação de óleo foi 31, 50 e 75% com uso de esferas de vidro, alumínio e poliéster, respectivamente. O tempo de residência e a potência foram avaliados em função do teor de óleo recuperado e verificou-se que quanto maior o tempo de residência e a potência, maior a percentagem de óleo recuperado da emulsão.

Ye e seus colaboradores (2008)¹⁷⁶, propuseram a utilização do ultrassom, para o pretratamento de óleos com o intuito de melhorar o processo de dessalgação do mesmo. Dessa forma, o óleo antes ser submetido ao processo de dessalga, sofreu um tratamento prévio por aplicação de um campo de ondas estacionárias de 10 kHz, com energia de $0,38 \text{ Wcm}^{-2}$ por 5 minutos a temperatura de 80 °C. Após este procedimento, a taxa de desidratação e dessalgação, foram para 92,6 e 87,9% respectivamente, em um tempo de residência de 90 minutos, atingindo então um conteúdo de sal final aceito pela refinaria. O método moveu as gotículas para os nós do campo de ondas estacionárias criado, no qual, as pequenas gotas de água aglutinaram-se em outras maiores, evidenciando a eficiência do ultrassom na separação das fases.

No trabalho de Ning e colaboradores (2009)¹⁷⁷, utilizou-se o ultrassom para separação de fases de emulsões do tipo óleo em água. Foram avaliados dois reatores, operando em frequência de 28 e 40 kHz, respectivamente, sendo avaliadas também diferentes temperaturas. Os resultados obtidos foram avaliados com base na redução do teor de óleo na mistura. A melhor condição foi alcançada utilizando a frequência de 28 kHz (amplitude de 0,085 MPa) e temperatura de 40 °C, onde a eficiência de remoção do óleo foi aumentada em 55,6% quando comparada à não utilização do US. Os autores atribuíram o efeito observado à cavitação causada pelo US.

Ainda em trabalhos, em que o ultrassom foi disponibilizado para a desestabilização de emulsões do tipo O/A verifica-se o estudo desenvolvido por Nii e colaboradores (2009)¹⁷², em que uma emulsão de óleo de canola e água, foi submetida a irradiação ultrassônica de 2 MHz. Uma amostra da emulsão foi colocada em uma célula óptica de vidro, e configurada no equipamento que irradiaria o ultrassom, sem um controle específico de temperatura. O progresso da separação do óleo foi quantitativamente monitorado através da absorbância óptica. Os autores observaram que, imediatamente após a irradiação com US (2

W), ocorreu o início da floculação das gotas de óleo e após 20 s de irradiação, as gotas de óleo alcançaram diâmetro de 0,11 a 0,18 mm. Este comportamento foi observado utilizando as duas frequências avaliadas. Após a interrupção da irradiação com US não ocorreu a coalescência das gotas de óleo. Posteriormente, foram avaliadas potências de 12, 30 e 45 W por 3 min, onde foi observado que com potências maiores, a emulsão foi desestabilizada em uma maior extensão e os autores atribuíram este fato à maior temperatura alcançada quando potências maiores são utilizadas. A irradiação ultrassônica causava um rápido decréscimo na absorbância indicando o aumento da separação.

No recente trabalho de Check e Mowla (2013)¹⁷¹, utilizou a irradiação ultrassônica para promover a desidratação e a dessalgação de um óleo cru do sudoeste do Irã. O óleo apresenta originalmente 0,02% (v/v) de água e um conteúdo de sal de 12,83 libras por mil barris. Para quebrar as emulsões do tipo A/O empregou-se um reator os testes empregou-se um reator com um campo acústico de ondas estacionárias com 60 mm de diâmetro interno, 102 mm de comprimento e 10 mm de espessura. No reator foi instalado um refletor de aço de impedância acústica igual a $47,463 \times 10^9 \text{ grcm}^{-2}\text{s}^{-1}$. O transdutor piezoelétrico foi colocado de forma que sua distância do refletor fosse de meio comprimento de onda e foi programado para gerar um sinal de 28 kHz. A irradiação ultrassônica proporcionava um aquecimento de 20 °C na temperatura da emulsão; então, para evitar flutuações na temperatura o reator foi inserido em um banho de água com controlador externo de temperatura. O petróleo foi emulsionado com água salina contendo desmulsificante formando uma emulsão A/O com 7% (v/v) de água. A eficiência na remoção do sal e da água foram de 84 e 99,8%, respectivamente, sob condições operacionais ótimas, incluindo temperatura de 100 °C e injeção de água de 7% (v/v) e sob condições de irradiação de ultrassom de 57,7 W de potência e um tempo de irradiação de 6,2 minutos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, soluções, materiais e amostras utilizados neste trabalho. Além disso, serão apresentados os procedimentos utilizados para a caracterização do petróleo e da água de produção, para o preparo das emulsões sintéticas do tipo O/A e o desenvolvimento dos testes com os banhos de ultrassom.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão abordados os aspectos relacionados às características dos petróleos e das águas de produção utilizados e dos resultados da síntese das emulsões do tipo O/A.

Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos pela aplicação do ultrassom na emulsão sintética selecionada como a mais estável, em diferentes temperaturas, frequências, e na presença ou não de anéis de Raschig. Além disso, serão discutidos os resultados relacionados com estudos feitos após a seleção das melhores condições, são estes: o estudo de tempos menores de exposição ao US; estudo do comportamento das águas de produção; estudo do comportamento de outras emulsões sintéticas; e o estudo de anéis de outros materiais; sempre avaliando estes aspectos como influenciadores na eficiência da técnica de ultrassom em separar as fases.

6. CONCLUSÕES

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, E. C. M.; AMORIM, G. S.; MACHADO, J. P. **Reutilização do efluente do processamento de petróleo**. 2006. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
2. VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELLCOCK, D.; REDWEILK, Jr. R. J. White Paper Describing Produced water From Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane. U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory. 2004.
3. MCCAIN, W. D. J. The Properties of Petroleum Fluids. 2nd ed. USA: Oklahoma, 1990. p. 247.
4. RAMALHO, J.B. Bol. Téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, 43 (2): 100-103, 2000.
5. WIEDEMAN, A. (s.d.). Regulation of Produced Water by the U.S. Environmental Protection Agency. Injeção de Água: Artigos Seleccionados, Petrobras.
6. ALI, S. A.; DARLINGTON, L. W.; OCCAPINTI, J. "New Filtration Process Cuts Contaminations from Offshore Produced Water". Oil and gas Journal, Nov.2, 1998, p.73-78.
7. THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2004.
8. FONSECA, R. M. R. **A Importância do Aproveitamento da Água Resultante da Produção de Petróleo**. 1999. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 1999. p.99.
9. AYRES, R. C.; PARKER, M. Produced Water Waste Management: Technical Report Canadian Association of Petroleum Producers. 2001.

10. CONAMA; Resolução no 357/05; <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Setembro 2009.
11. CONAMA; Resolução no 393/07; <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfmcodlegi=541>, acessada em Setembro 2009.
12. ISLAM, M. R. Asphaltenes: Fundamentals and Applications, editado por E. Y. Sheu e O. C. Mullins, Plenum Press, New York, Capítulo 7, 1995.
13. CUNHA, P.S.M.D. **Modelagem matemática do processo de desidratação eletrostática de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
14. SJOBLUM, J.; ASKE, N.; AUFLIN, I. H.; BRANDAL, O.; HAVRE, T. E.; SAETHER, O.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. Adv. Colloid Interf. 100 (2003) 399-473.
15. MELO, M.; Desenvolvimento de Flotador Centrífugo, Informativo Petrobras, 2006.
16. GARDNER, E. A; APFEL, R. E.; Using Acoustics to Study and Stimulate the Coalescence of Oil Drops Surrounded by Water. J. of Colloid and Interf. Sci., 1993, vol. 159, p. 226-237
17. SCHOEPPPEL, R. J.; HOWARD, A. W. Effect of Ultrasonic Irradiation on Coalescence and Separation of Crude Oil-water Emulsions, SPE/Society of Petroleum Engineers of AIME, paper 1507. USA: Dallas, 1966.
18. YANG, X. G.; TAN, W.; TAN, X. F. Demulsification of Crude Oil Emulsion Via Ultrasonic Chemical Method. Petrol. Sci. Technol. 27 (2009) 2010-2020.

19. TOLT T. L.; FEKE, D. L. Separation of Dispersed Phases from Liquids in Acoustically Driven Chambers. Chem. Eng. Sci. 48 (1993) 527-540.
20. BEKKER, M. C.; MEYER, J. P.; PRETORIUS, L.; MERWE, D. F. V. D. Separation of Solid Liquid Suspensions with Ultrasonic Acoustic Energy. Water Res. 31 (1997) 2543-2549.
21. DIEHL, L. O. **Emprego de Ultrassom com Sistema em Fluxo para a Desemulsificação de Petróleos**. Dissertação de mestrado – Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
22. Balanço Energético Nacional 2013: Ano Base 2012/Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro: EPE, 2013. p.21.
23. Matriz Energética: Cenários, Oportunidades e Desafios CNI (Confederação Nacional da Indústria). Brasília: CNI, 2007. p.11.
24. HUNT, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman and company, San Francisco, 1979, p. 617.
25. TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition. New York, 1984, p. 699.
26. SANT'ANNA A. A. **Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-Shore**. Monografia. Programa Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005, p. 13-14.
27. SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001. 1-2p. A

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001. 3p. B

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001. 6-8p. C

- 28.** GRUSE, W. A.; STEVENS, D. R. Chemical Technology of Petroleum. McGraw-Hill, New York. Chapter 15. 1960.

- 29.** MANSOORI, A. G. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. Inter. J. Oil, Gas and Coal Technol., Chicago, Vol. 2, No. 2, 2009, p. 142. A

MANSOORI, A. G. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. Inter. J. Oil, Gas and Coal Technol, Chicago, Vol. 2, No. 2, p. 143, 2009. B

MANSOORI, A. G. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. Inter. J. Oil, Gas and Coal Technol, Chicago, Vol. 2, No. 2, p. 148, 2009. C

- 30.** SILVA, A. L. F da.; FILHO, J. E. S.; RAMALHO, J. B. V. da S.; MELO, M. de V.; LEITE, M. de M.; BRASIL, N. I. do; JUNIOR, O. de A. P.; OLIVEIRA, R. C. G. de; ALVES, R. P.; COSTA, R. F. D.; KUNERT, R. GOMES, W. Processamento Primário de Petróleo. Recursos Humanos, Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias E&P. Rio de Janeiro. 2007, p. 3. A

SILVA, A. L. F da.; FILHO, J. E. S.; RAMALHO, J. B. V. da S.; MELO, M. de V.; LEITE, M. de M.; BRASIL, N. I. do; JUNIOR, O. de A. P.; OLIVEIRA, R. C. G. de; ALVES, R. P.; COSTA, R. F. D.; KUNERT, R. GOMES, W. Processamento Primário de Petróleo. Recursos Humanos, Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias E&P. Rio de Janeiro. 2007, p. 6-7. B.

- 31.** PRICE, M. Introducing Groundwater. London: Chapman & Hall. 1996.

- 32.** TODD, D. (1980). Groundwater Hidrology. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1980.

33. LANE, A. C.; GORDON, W. C. Mine Waters and their Field Assay. Bull. Geol. Soc. Am., 19:501-512. 1908.
34. WHITE, G. E. Magmatic, Connate and Metamorphic Water. Bull. Geol. Soc. Am., 68:1659-1682, 1957.
35. COLLINS, A. G. 1975. Geochemistry of Oilfield Waters. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc.
36. CAMPOS, A. L. O.; RABELO, T. S.; SANTOS, R. O.; MELO, R. F. L. V. Produção Mais Limpa na Indústria de Petróleo: O Caso da Água Produzida no Campo de Carmópolis/SE. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 2.
37. FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., et. al., "Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment", J. of Hazard. Mater. v. 170, n 2-3, pp. 530-551, 2009.
38. ÇAKMAKCE, M.; KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of Produced Water from Oil Production Fields by Membrane Process. Desalination 222 (2008) 176–186.
39. ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Produced Water Treatment: Application of Air Gap Membrane Distillation. Desalination 309 (2013) 46–51.
40. STEPHENSON, M.T. A Survey of Produced Water Studies. In Produced Water, J.P. Ray and F.R. Englehart (eds.), Plenum Press: New York. 1992.
41. CUNHA, R. E. P.; **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008, p. 4.
42. BECKER, J. R. Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.

43. GABARDO, I. T.; PLATTE, E. B.; LIMA, E. F. de A.; ANDRADE, F. B. de; Caracterização do Efluente da Plataforma Curimã. Relatório Técnico Parcial, RT AMA 024/2005. P&D de Energia e Desenvolvimento Sustentável, Avaliação e Monitoramento Ambiental, 2005, CENPES, p. 4-6.
44. SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., 1999, "Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing", J. of Membrane Sci., v. 159, pp.11-20.
45. OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de Variáveis Operacionais e Interfaciais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
46. HANSEN, B. R.; DAVIES, S. H. Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water. Chem. Eng. Res. Des. 72 (1994) 176–188.
47. SWAN, J. M.; NEFF, J. M. & YOUNG, P.C. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – The Findings of an Independent Scientific Review. Aus. Petrol. Explor. Ass., Sydney. 1994, p.696.
48. CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006, p. 9.
49. EBRAHIMI, M.; ASHAGHI S. K.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Investigations on the Use of Different Ceramic Membranes for Efficient Oil-Field Produced Water Treatment. Desalination 250 (2010) 991–996.
50. OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Mecânica – Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais. 2010, p.1-2.

51. FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N.; RAJOGOPAL, K. Viscosity of Water-in-oil Emulsions: Variations With Temperature and Water Volume Fraction. J. Petrol. Sci. Eng. 48 (2005) 169-184.
52. GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. J. Colloid Interf. Sci. 241 (2001) 469-478.
53. SALAGER, J. L. Emulsiones: Propriedades y Formulacion. In: Cuaderno FIRP 231, Mérida, Venezuela, 1993.
54. LACHMAN, L. LIEDERMAN, H. A. KANIG, J. L. The Theory and Practice of Industrial Pharmacy, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.
55. SALAGER, J. L. The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion. Inter. Chem. Eng., 1990, vol. 30, No. 1 p. 103-115.
56. SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; MELO, R. Relatório Bibliográfico Estabilidade de Emulsões, Instituto de Tecnologia e Pesquisa – Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2006.
57. VOYUTSKY, S. Colloid Chemistry, 1 ed., Moscou, Mir Publishers, 1978.
58. SCHULZ, C. K. **Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processos de Separação por Membranas.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
59. ARNOLD, K.; STEWART, M. Emulsions and Oil Treating Equipment, Selection, Sizing and Troubleshooting. Elsevier Inc. 2009, p.33-36. A

ARNOLD, K.; STEWART, M. Emulsions and Oil Treating Equipment, Selection, Sizing and Troubleshooting. Elsevier Inc. 2009, p.51. B

60. KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-The-Art Review. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497. Santo Antonio. Texas, USA. 29 September – 2 October 2002.
61. BIBETE, J., LEAL-CALDERON, F., SCHIMITT V. Emulsion Science: Basic Principles an Overview, 1 ed. New York, Springer Verlag, 2002.
62. AUFLEM. I. H. Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Department Of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology – Trondheim, 2002.
63. CZARNECKI, J.; MORAN, K. On the Stabilization Mechanism of Water-in-oil Emulsions in Petroleum Systems. Energ. Fuel. 19 (2005) 2074-2079.
64. MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKHAM, P. F.; TAYLOR, S. E. Dewatering of Crude Oil Emulsions 1. Rheological Behavior of the Crude Oil-Water Interface. Colloid. Surface. A 80 (1993) 223-235.
65. SHAN, D. O. SCHECHTER, R. S. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding. Academic Press, 1977.
66. SALAGER, J. L. Uso de los Surfactantes en la Industria Petrolera. In: Cuaderno FIRP 350, Mérida, Venezuela, 1992.
67. SALAGER, J. L. Emulsificacion: Influencia de las Variables de Agitacion, Formulacion y Composicion. In: Cuaderno FIRP 732, Modulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales, Mérida, Venezuela, 1994.
68. SALAGER, J. L. Emulsificacion. In: Cuaderno FIRP 232, Modulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales, Mérida, Venezuela, 1993.

- 69.** BARNES, H. A. *Colloids Surfaces A* 91: 89-95, 1994.
- 70.** TADROS, T. F.; VINCENT, B. In: P Becher, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1. New York: Marcel Dekker, 1983, p 130.
- 71.** GIBBS, J. W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. New York: Dover, 1960.
- 72.** ATKINS, P. W.; Paula, J., *Físico-Química*, Vol. 1, 2 e 3, LTC, 2004.
- 73.** KRAGEL, R. M. J.; FAINERMAN, V. B.; MAKIEVSKY, A. V.; GRIGORIEV, D. O.; LIGGIERI, F. R. L.; KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. *Characterization of Water/Oil Interfaces. Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology*. Inc. Marcel Dekker, New York, 2001.
- 74.** GRAIFER, V. I.; LAZAREV, G. A.; LEONT'EV, M. I. *Effects of Various Factors on the Viscosity of Crude Oil and Water Emulsions. Int Chem Eng* 15: 274-276, 1975.
- 75.** DAS, A. K.; MUKESH, D.; SWAYAMBUNATHAN, V.; KOTKAR, D. D.; GHOSH, P. K. *Concentrated Emulsions. 3. Studies on the Influence of Continuous Phase Viscosity, Volume fraction, Droplet Size and Temperature on Emulsion Viscosity. Langmuir* 8: 2427-2436, 1992.
- 76.** SCHRAMM, L. L. (Ed.), *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Adv. Chem. Ser. Monograph Series 231, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1992.
- 77.** SALAGER, J. L.; GOUVEIA, M. R.; BULLON, J. *Properties of Emulsion Mixtures. Progr. Colloid Polym. Sci.* (1995), n 98, 173-176 p. Steinkopff Verlag, 1995.
- 78.** SALAGER, J. L.; BRICEÑO, M. I. BRACHO, C. L. *Heavy Hydrocarbon Emulsions Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering*. Mérida, Venezuela. In: P Becker, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 20, 2001, p 464.

- 79.** EINSTEIN, A., 1911. Elementary consideration of the thermal conductivity of dielectric solids. *Ann. Phys., German* 34, 591.
- 80.** EINSTEIN, A., 1906. Theory of Brownian movement. *Ann. Phys., German* 19, 289.
- 81.** TAYLOR, G.I., 1932. The viscosity of a fluid containing small drops of another liquid. *Proc. R. Soc., A* 138, 41–48.
- 82.** FRIBERG, S. E.; YANG, J. In: J Sjoblom, ed. *Emulsions and Emulsion Stability*. New York: Marcel Dekker, 1996, p. 1-40.
- 83.** FINGAS, M. F.; FIELDHOUSE, B. Studies of Water-in-oil Emulsions and Techniques to Measure Emulsion Treating Agents. *Proceedings of the Seventeenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, Ottawa, ON, 1994*, p. 213-244.
- 84.** FINGAS, M. F.; FIELDHOUSE, B.; MULLIN, J. V. Studies of Water-in-oil Emulsions: the Role of Asphaltenes and Resins. *Proceedings of the Nineteenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, Ottawa, ON, 1996*, p. 73-88.
- 85.** SALAGER, J. L.; PEREZ-SANCHEZ, M.; RAMIREZ-GOUVEIA, M.; ANDÉREZ, J. M.; BRICEÑO, M. I. Stirring-formulation coupling in emulsification. IXth European Congress on Mixing, Paris, 1997. Published in *Récents Progrès en Génie des Précédés*, Vol 11, No. 5: Multiphase Systems, 1997, p. 123-130.
- 86.** CHRISTTOPHER, C. A. Fundamentals of emulsions. In: Walker, A. H., Ducey, D. L., Gould, J. R., Nordvik, A. B. (Eds), *Formation and Breaking of Water-in-oil emulsions: Workshop Proceedings*. MSRC Technical Report Series 93-018. Marine Spill Response Corporation Washington, DC, (1993) 63-79.

- 87.** LI, M.; PENG, B.; ZHENG, X.; WU, Z. Interfacial Rheology of Crude Oil Emulsions. China. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 22, 2001, p. 516.
- 88.** CLAEISSON, P. M.; BLOMBERG, E.; POPTOSHEV, E. Surface Forces and Emulsion Stability. Estocolmo. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 13, 2001, p. 304.
- 89.** SALAGER, J. L. Deshidratacion Del Crudo. In: Cuaderno FIRP 353, Modulo de Enseñanza em Fenomenos Interfaciales, Mérida, Venezuela, 1987.
- 90.** SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry, 1ed. London, Butterworths, 1975.
- 91.** VITAPOLE, D.; ROBINSON, L. P. Food Emulsions. France. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 9, 2001, p. 208.
- 92.** WENNERSTRÖM, H.; SÖDERMAN, O.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. Macroemulsions from the Perspective of Microemulsions. Lund. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 5, 2001, p. 97.
- 93.** GRIFFIN, W. C. J Soc Cosmetic Chem 1: 311-326, 1949; 5:249-262, 1954.
- 94.** KRÄGEL, R. M. J.; FAINERMAN, V. B.; MAKIEVSKI, A. V.; GRIGORIEV, D. O.; LIGGIERI, F. R. L.; KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Characterization of Water/Oil Interfaces. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 1, 2001, p. 35.
- 95.** PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J Phys Chem 44: 139, 1940.
- 96.** STORM, D. A.; SHEU, E. Y. In TF Yen, GV Chilingarian, eds. Asphaltenes and Asphalts. New York: Elsevier, 1993.

97. MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 196, p 23-24, 1997b.
98. DELGADO, J. G. Asfaltenos: Composición, Agregación, Precipitación, Cuaderno, FIRP S-369-A, Mérida, Venezuela, 2006.
99. LU, W.; YANG, X.; ESSE, M. H.; SJÖBLOM, J. Film Properties of Asphaltenes and Resins. In: P Becker, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 23, 2001, p. 536-537.
100. STRASSNER, J. E. Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. *Proceedings of 42nd Annual Spec of AIME Fall Meeting*, 1969, Preprint no. SPE-1969.
101. IGNASIAK, T.; STRAUZ, O. P.; MONTGOMERY, D. S. *Fuel* 56: 359-365, 1977.
102. TAMBE, D. E.; SHARMA, M. M. *Adv Colloid Interface Sci* 52: 1-63, 1994.
103. TAMBE, D.; PAULIS, J.; SHARMA, M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: IV – Evaluating the Effectiveness of Demulsifiers. *J. Coll. Interf. Sci.*, 171, 1995. p. 463-469.
104. LEVINE, S.; BOWEN, B. D.; PARTRIDGE, S. J. Stabilization of Emulsions by Fine Particles I. Partitioning of Particles between Continuous Phase and Oil/Water Interface. *Coll. and Surf.*, 38, 1989. p. 325-343.
105. SZTUKOWKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Oilfield Solids and Water-in-Oil Emulsion Stability. *J. of Coll. Interf. Sci.*, article in press, 2004.
106. SALAGER, J. L. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado Del Arte Parte B.

Propiedades de las Emulsiones y su Medición. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

107. ANGLE, C. W. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery – A Review. Canada. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, 2001, chapter 24, 2001, p. 552-557 A

ANGLE, C. W. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery – A Review. Canada. In: P Becker, ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol 1. New York: Marcel Dekker, chapter 24, 2001, p. 563-565 B

108. SINGH, B. P.; PANDEY, B. P. Indian J Technol 29: 443-447, 1991.
109. BLAKEY, C.; LAWRENCE, A. S. C. J Inst Petrol 40: 203, 1954.
110. EOW, J.S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A.O.; WILLIAMS, T.J. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: A Review of the Current Understanding". Chem. Eng. J., v. 84, p. 173-192, 2001.
111. NOÏK, C.; CHEN, J.; DALMAZZONE, C. "Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-of-the-art Review". In: 2006 SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China, SPE 103808, Beijing, China, 5-7 December, 2006.
112. NIEVES, J. Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-in-Oil Emulsions. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.
113. DJUVE, J.; YANG, X.; FJELLANGER, J. I.; SJÖBLOM, J.; PELIZZETI, E. Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions. Colloid. Polym. Sci. 279:232-239 (2001).

114. SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind, Eng. Chem. Res* 41 (2002) 3389-3404.

115. HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J. Emulsion Stabilization by Means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles. *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 228, 2003, p. 131-142.

116. DUKHIN, S.; SAETHER, ϕ .; SJÖBLOM, J. Coupling of Coalescence and Flocculation in Dilute O/W Emulsions. In: P Becker, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1. New York: Marcel Dekker, 2001, chapter 4, p 88-89. A

DUKHIN, S.; SAETHER, ϕ .; SJÖBLOM, J. Coupling of Coalescence and Flocculation in Dilute O/W Emulsions. In: P Becker, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Vol 1. New York: Marcel Dekker, 2001, chapter 4, p 71. B

117. MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKMAN, P. F.; TAYLOR, S. E. The Effect of Demulsifiers in the Interfacial Rheology and Emulsion Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Coll. and Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 91 (1994) 129-139.

118. PELET, R. (1986). *Org Geochem* 10(1/3):481.

119. STOCKWELL, A.; TAYLOR, A. S.; THOMPSON, D. G. The Rheological Properties of Water-in-crude Oil Emulsions. Presented at Fifth International Symposium: Surfactants in Solution, Bordeaux, France, 1984.

120. NEUMANN, H. J.; PACZYNSKA-LAHME, B. *Progr Colloid Polym-Sci* 101: 101-104, 1996.

121. FRIBERG, S. *J Coll. Interf. Sci* 40: 291—295, 1971; 37:291, 1971.

- 122.** ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B.G.; PATEL, C. Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies, [http://www.rrc.state.tx.us/commissioners/williams/environment/produced water trtmnt Tech.pdf](http://www.rrc.state.tx.us/commissioners/williams/environment/produced%20water%20trtmnt%20Tech.pdf), 2005.
- 123.** CONAMA; Resolução no 20/86; <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessada em Setembro 2009.
- 124.** PIUBELI, F.; GROSSMAN, M. J.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; DURRANT, L. R. Enhanced Reduction of COD and Aromatics in Petroleum-Produced Water Using Indigenous Microorganisms and Nutrient Addition. *Inter. Biodeterioration & Biodegradation* 68 (2012) 78 e 84.
- 125.** GAMBLE, J. C.; DAVIS, J. M.; HAY, S. J.; DOW, F. K. Mesocosm experiments on the effect of produced water discharges from offshore oil platforms in the northern North Sea. *Sarsia* 72, 1987, 383-386.
- 126.** HOLTH, T. F.; THORSEN, A.; OLSVIK, P. A.; HYLLAND, K. Long-Term Exposure of Atlantic Cod (*Gadus Morhua*) to Components of Produced Water: Condition, Gonad Maturation, and Gene Expression. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 67: 1685–1698, 2010.
- 127.** MA, H.; WANG, B. Electrochemical Pilot-Scale Plant for Oil Field Produced Wastewater by M/C/Fe Electrodes for Injection. *J. of Hazard. Mater.* B132 (2006) 237–243.
- 128.** THOMA, G. J.; BOWEN, M. L.; HOLLENSWORTH, D. Dissolved Air Precipitation/Solvent Sublation for Oil-Field Produced Water Treatment. *Separation and Purification Technology* 16 (1999) 101–107.
- 129.** ALLEN, E. W. Process Water Treatment in Canada's Oil Sands Industry: II. A Review of Emerging Technologies. *J. Environ. Eng. Sci.* 7: 499-524 (2008).

130. BONFÁ, M. R. L.; GROSSMAN, M. J.; MELLADO, E.; DURRANT, L. R. Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Haloarchaea and their Use for the Reduction of the Chemical Oxygen Demand of Hypersaline Petroleum Produced Water. *Chemosphere* 84 (2011) 1671–1676.
131. SHPINER, R.; VATHI, S.; STUCKEY, D. C. Treatment of Oil Well “Produced Water” by Waste Stabilization Ponds: Removal of Heavy Metals. *Water research* 43 (2009) 4258 – 4268.
132. SU, D. L.; CONG, L.; WANG, J. L.; ZHOU, D. Treatment of oil-field produced water by combined process of anaerobic baffled reactor (ABR)-biological aerated filter (BAF): a pilot study. *Inter. J. of Environment and Pollution*, 38: 1–2. 2009.
133. LU, M.; WEI, X. Treatment of Oilfield Wastewater Containing Polymer by the Batch Activated Sludge Reactor Combined With a Zerovalent Iron/EDTA/Air System. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2555–2562.
134. JI, G. D.; SUN, T. H.; NI, J. R.; TONG, J. J. Anaerobic Baffled Reactor (ABR) for Treating Heavy Oil Produced Water With High Concentrations of Salt and Poor Nutrient. *Bioresource Technology* 100 (2009) 1108–1114.
135. LI, G.; GUO, S.; LI, F. Treatment of Oilfield Produced Water by Anaerobic Process Coupled with Micro-Electrolysis. *J. of Environmental Sci.* 2010, 22(12) 1875–1882.
136. BASTIDAS, T. J. P. **Geração de Emulsões durante a Produção de Petróleo.** Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2007.
137. DOYLE, D. H.; BROWN, A. B. Produced Water treatment and hydrocarbon removal with organo clay, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, 1–4 October, 2000.

138. CARVALHO, M. S.; CLARISSE, M. D.; LUCAS, E. F.; BARBOSA, C. C. R. Evaluation of the polymeric materials (DVB copolymers) for produced water treatment, in: SPE International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE, 13–16 October, 2002.
139. PESSOA, E. K. R. **Água Produzida Utilizada na Reinjeção de Poços na Recuperação Secundária de Petróleo – Uma Discussão Sobre os Parâmetros de Qualidade Após o Tratamento.** Monografia. Universidade Estadual de Feira de Santana. Departamento de Tecnologia. 2009, p. 41-42.
140. VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, C. M.; CAMPORESE, E. F. S. Redução de Contaminantes Presentes na Água de Produção de Petróleo. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, p. 2.
141. SIRIVEDHIN, T. Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis, J. Membr. Sci., 243 (2004) 335–343.
142. MADAENI, S. S. The application of membrane technology for water disinfection, Water Res. 33 (2) (1999) 301–308.
143. MINTY, B., RAMSEY, E. D., DAVIES, I. Development of an automated method for determining oil in water by direct aqueous supercritical fluid extraction coupled on-line with infrared spectroscopy. Analyst, v. 125, p. 2356-2363, 2000.
144. SIMARD, R. G.; HASEGAWA, I.; BANDARUK, W.; HEADINGTON, C. E. Anal. Chem., 23 (1951) 1384.
145. FERGUSON, D. M.; WELLS, M. J. M. Prep. Pap. Div. Environ. Chem. Am. Chem. Soc., 33 (1993) 114.
146. DAGHBOUCHE, Y.; GARRIGUES, S.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. Evaluation of Extraction Alternatives for Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Oil and Greases in Water. Analytica Chimica Acta 345 (1997) 161-171

- 147.** PASTOR, A.; VZIZQUEZ, E.; CISCAR, R.; DE LA GUARDIA, M. Communication presented at The First Mediterranean Basins Conference on Anal. Chem., Cordoba, Spain, 5-10 November, 1995.
- 148.** KVARNER, A. 2006. BAT assessment report Ormen Lange Project Doc. 37-1A-AKF15-00014. p. 124.
- 149.** BROOKS, S.; HARMAN, C. ZALDIBAR, B. IZAGIRRE, U. GLETTE, T. MARIGOMEZ, I. Integrated Biomarker Assessment of the Effects Exerted by Treated Produced Water from an Onshore Natural Gas Processing Plant in the North Sea on the Mussel *Mytilus Edulis*. *Marine pollution Bulletin* 62 (2011) 327-339.
- 150.** SHUBO, D.; GANG, Y.; ZHONGXI, C.; DI, W.; FUJUN, X.; NENG, J. Characterization of Suspended Solids in Produced Water in Daqing Oilfield. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 332 (2009) 63–69.
- 151.** HORNER, J. E.; CASTLE, J. W.; RODGERS JR., J. H.; GULDE, C. M.; MYERS, J. E. Design and Performance of Pilot-Scale Constructed Wetland Treatment Systems for Treating Oilfield Produced Water From Sub-Saharan Africa. *Water Air Soil Pollut* (2012) 223:1945–1957.
- 152.** MASON, T. J.; LORIMER, J. P. An Introduction to Sonochemistry. *Endeavour*, New series, Volume 13, No. 3. 1989.
- 153.** LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L. De; Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier Vol. 22, No. 1, 2003.
- 154.** SORIA, A. C.; VILLAMIEL, M. Effect of Ultrasound on the Technological Properties and Bioactivity of Food: a review. *Trends in Food Sci. & technol.* 21 (2010) 323-331.

155. WU, J.; NYBORG, W. L. Ultrasound, Cavitation Bubbles and their Interaction with Cells. *Advanced Drug Delivery Reviews* 60 (2008) 1103 – 1116.
156. KYLLÖNEN, H. M.; PIRKONEN, P.; NYSTRÖM, M. Membrane Filtration Enhanced by Ultrasound: a review. *Desalination* 181 (2005) 319-335.
157. LAMMINEN, M. O.; WALKER, H. W.; WEAVERS, L. K. J. *Membr. Sci.*, 237 (2004) 213-223.
158. LEIGHTON, T. G. What is Ultrasound? *Prog. Biophys. Mol. Bio.* (2007) 3-83.
159. PANGU, G. D.; FEKE, D. L. Acoustically Aided Separation of Oil Droplets from Aqueous Emulsions, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3183-3193.
160. RAICHEL, D. R. The Science and Applications of Acoustics. Cuny Graduate Center and School of Architecture, Urban design and Landscape Design. The City College of the City University of New York. 2006.
161. ABRAMOV, O. V.; ABRAMOV, V. O.; MYASNIKOV, S. K.; MULLAKAEV, M. S. Extraction of Bitumen, Crude Oil and its Products from Tar Sand and Contaminated Sandy Soil Under Effect of Ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 16 (2009) 408-416.
162. PRIEGO-CAPOTE, M. D.; DE CASTRO, L. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 249 (2007).
163. SUSLICK, K. S.; DIDENKO, Y.; FANG, M. M.; HYEON, T.; KOLBECK, K. J.; MCNAMARA III, W. B.; MDLELENI, M. M.; WONG, M. Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, in press. 1999.
164. CASTRO, M. D. L. De; PRIEGO-CAPOTE, F. Lesser Known Ultrasound-assisted Heterogeneous Sample-Preparation Procedures. *Trends in Anal. Chem.*, Elsevier, Vol. XX, No. X, 2006.

165. SUSLICK, K. S. The Chemical effects of ultrasound. Scientific American, 1989.
166. WEBSTER, E. Cavitation. Imperial College of Science and Technology. Ultrasonics. 1963. p. 2-3.
167. MASON, T. J. Pratical Sonochemistry: User's Guide to Applical Chemistry and Chemical Engineering. Ellis Horwood, Chichester. England. 1991. p.21-25.
168. THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and Engineering, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999), 1215-1249.
169. PANGU, G. D.; FEKE, D. L. Droplet Transport and Coalescence Kinetics in Emulsions Subjected to Acoustic Fields. Ultrasonics 46 (2007) 289-302.
170. MASON, T. J. Sonochemistry and the Environment – Providing a “green” link between chemistry, physics and engineering. Ultrason. Sonochem.. 14 (2007) 476 – 483.
171. CHECK, G. R.; MOWLA, D. Theoretical and Experimental Investigation of Desalting and Dehydration of Crude Oil by Assistance of Ultrasonic Irradiation. Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 378-385.
172. NII, S.; KIKUMOTO, S.; TOKUYAMA, H. Quantitative Approach to Ultrasound Emulsion Separation, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 145-149.
173. PERALES F.; GONZÁLEZ, I. On the Forces Acting in Micromanipulation of Particles at Low Frequencies. IEEE Ultra Symp 2005; 2108-11.
174. SPENGLER J. F.; COAKLEY, W. T.; CHRISTENSEN K. T. Microstreaming Effects on Particle Concentration in an Ultrasonic Standing Wave. AIChE J. 2003; 49 (11): 2773.

175. VARADARAJ, R. Viscosity Reduction of Oils by Sonic Treatment, US 2003/6,544,411 B2, 2003.
176. YE, G.; LU, X.; HAN, P.; PENG, F.; WANG, Y.; SHEN, X. Application of Ultrasound on Crude Oil Pretreatment. Chem. Eng. and Proc. 47 (2008) 2346-2350.
177. NING, X., WENXIANG, W., PINGFANG, H., XIAOPING, L., J. Hazard. Mater. 171 (2009) 914-917.
178. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric method), ASTM D 6470-99. (2004).
179. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, ASTM D 664-06 (2006).
180. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), ASTM D 445-12 (2012).
181. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer, ASTM D 5002-06 (2006)
182. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum products by energy dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM D 4294-10, (2010).
183. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for water in crude oil by potentiometric Karl Fischer titration, ASTM D 4377-06, (2006).

184. MANUAL PETROBRAS. Manual do sistema de gestão da qualidade e SMS do GLAF. Determinação do teor de óleo e graxa por espectrofotometria de absorção molecular, 2000.
185. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for sediment in crude oil by membrane filtration, ASTM D 4807-05, (2005).
186. FARAH, M. A. Petróleo e seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade. Rio de Janeiro: LTC, 2012, p.1.
187. ANTES, F. G.; **Desemulsificação de petróleos assistida por ultrassom e posterior caracterização das fases água e óleo.** Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, (2011).